Presented to the
[illegible]

PREPARATYKA ORGANICZNA

METODY UTLENIANIA I DEHYDROGENACJI W CHEMJI ORGANICZNEJ

† PROF. DR. ANTONI KORCZYŃSKI

PREPARATYKA ORGANICZNA

METODY UTLENIANIA I DEHYDROGENACJI W CHEMJI ORGANICZNEJ

DR. ANTONI KORCZYŃSKI †
PROFESOR ZWYCZAJNY CHEMJI ORGANICZNEJ
UNIWERSYTETU POZNAŃSKIEGO

PO ŚMIERCI AUTORA
DO DRUKU PRZYGOTOWAŁ I WYDAŁ

KONSTANTY HRYNAKOWSKI
PROFESOR ZWYCZAJNY CHEMJI FARMACEUTYCZNEJ
UNIWERSYTETU POZNAŃSKIEGO

POZNAŃ 1930

WYDANE ZASIŁKIEM POLSKIEGO TOWARZ. CHEMICZNEGO

OD REDAKTORA

Wypuszczając w świat dzieło śp. prof. Dr. Antoniego Korczyńskiego, podajemy kilka słów wyjaśnienia co do *powstania* tej pracy, jak również i warunków, w jakich była ona wykonaną.

Obserwując w przeciągu blisko 10 lat pracowity żywot śp. prof. Dr. A. Korczyńskiego, piszący té słowa był świadkiem jego nadzwyczajnej gorliwości i wytrwałości w pracy.

Ponieważ po spaleniu się zakładu śp. prof. Korczyńskiego, umieściłem Jego Zakład w swoim, oddając Mu kilka ubikacyj prawie w środku swego zakładu, przeto działalność Jego zarówno dydaktyczna jak i naukowa przebiegała niejako przed memi oczyma. Mogę zatem wydać bezstronny sąd o człowieku, z którym pracowałem w najlepszej harmonji prawie 10 lat.

Najgłówniejszą cechą Jego charakteru była serdeczność i życzliwość w stosunku do otaczających Go kolegów i uczniów. Przeniósł on na nasz teren światły pogląd europejski na stosunek profesora do otoczenia. Oddziaływał na swe otoczenie najwięcej przykładem wytężonej pracy. Przychodził bowiem do zakładu o 8-mej rano, opuszczając go w porze obiadowej na 1 lub 2 godziny i wychodząc ostatecznie z zakładu o godzinie 21 lub 22 wieczorem.

Taka wytężona praca w warunkach niehigjenicznych (pracownia Jego bowiem była pozbawioną światła, wentylacji i często nieogrzewana) nadzwyczaj ujemnie zaczęła oddziaływać na Jego organizm, to też już po 5 latach pracy zaczął tracić zdrowie i siły.

Tem niemniej, przykład takiej wytężonej pracy był najlepszym bodźcem dla całej pracówni.

Wiadomo, że ze wszystkich dziedzin chemji, dział preparatyki organicznej jest najwięcej związany z klasycznym okresem rozwoju ogólnej chemji t. zn., że metody pracy twórczej w chemji organicznej polegają na bezwzględnem opanowaniu precyzji eksperymentowania i techniki ściśle chemicznej. Można porównać twórczość chemika organicznego z działaniem precyzyjnego mechanika, gdzie jak wiadomo od precyzji pracy zależy precyzja wykończenia i działania najdrobniejszych mechanizmów, tworzących dany aparat lub automat.

To też praca twórcza w chemji organicznej wymaga opanowania preparatyki chemicznej w wyższym stopniu, niż inne gałęzie chemji. Precyzja w pracy wymaga często rozwinięcia zdolności w operowaniu najdrobniejszemi ilościami substancyj. Charakter samej pracy wymaga nadzwyczajnej znajomości literatury ogólnej, a nie pewnego tylko tematu, umiejętności i wyczucia na podstawie ledwie uchwytnych oznak, na jaki tor reakcja zeszła.

Dlatego też chemik-organik jest zawsze wpatrzony w Beilstein'a, Richter'a, Mayer'a, Jacobson'a i in. nie mówiąc o rozmaitych monografjach. Wydajność pracy organika w ogromnej mierze zależy od opanowania literatury danego zagadnienia — co staje się coraz trudniejsze wobec ogromnego zakresu nowych związków i rozwoju literatury patentowej.

Śmiało można powiedzieć, że śp. prof. Dr. A. Korczyński poświęcał prawie połowę spędzonego w laboratorjum czasu studjowaniu literatury, gdyż opracowywał literaturę przeważnie dla wszystkich swoich uczniów. Nierzadko służył radą i najbliższym kolegom, podejmując się przestudjowania literatury zagadnienia z dziedziny chemji organicznej.

Piszący te słowa, niejednokrotnie zwracał uwagę Jego na konieczność napisania monografji o podstawach tworzenia nowych związków organicznych, a więc: o utlenianiu, redukcji,

wprowadzeniu różnych grup do pierścienia, nitrowaniu, dwuazowaniu, sulfonowaniu, zamykaniu pierścieni itp. Radziłem Mu, aby cały zebrany materjał podzielił na pewne kategorje, zależnie od zasadniczej akcji preparatywnej chemji organicznej i zwróciłem Jego uwagę na to, że rozpowszechnienie niemieckich »Handbuch'ów« jest tak wielkie tylko dlatego, że nie dbamy o wyrobienie w sobie systematyczności, korzystając chętnie najczęściej z niemieckich źródeł.

Śp. prof. Korczyński uśmiechnął się na tę moją propozycję, odpowiadając, że na to trzeba mieć cały sztab do pomocy i kilkanaście lat życia; oprócz tego w Polsce nie znajdzie się firma, którąby taką książkę podjęła się wydać, gdyż, jak twierdził, panuje u nas obecnie pseudohumanizm i zainteresowanie tylko tematami pseudo-naukowemi, o czem świadczy najlepiej rozbudowa humanistycznych katedr. Starałem się przekonać Go, że niema najmniejszej wątpliwości co do możności wydania i że środki na ten cel zawsze się znajdą.

Przed trzema laty przyniósł mi śp. prof. A. Korczyński gotowy manuskrypt. Będąc wówczas zajęty innemi sprawami i nie przypuszczając, że człowiek w sile wieku tak szybko nas opuści, odłożyłem manuskrypt, który przeleżał cały rok. Po roku przyszedł śp. prof. A. Korczyński do mnie po zwrot manuskryptu, celem uzupełnienia go.

Powracaliśmy niejednokrotnie do tej kwestji, jednak widocznem było, że siły zaczęły Go opuszczać, i zapał do ostatecznego wykończenia tematu, osłabł. Mimo wszystko interesował się pracą do ostatniej niemal chwili swego życia, czynił w niej poprawki i uzupełnienia. To też gdy po Jego śmierci znalazłem manuskrypt, postanowiłem za wszelką cenę wydać go, co też niniejszem czynię.

Sądzę, że przez to oddam koleżeńską przysługę Człowiekowi, który miał rzadkie przywiązanie do tej pięknej nauki, który — rzec można, poza chemją nic nie widział i który też opanował dział chemji organicznej w zupełności. Świadczy o tem

najlepiej niniejsza monografja, która, nie wątpię, odda rzetelną usługę nie tylko młodzieży studjującej lecz i każdemu chemikowi, który interesuje się zagadnieniami chemji organicznej.

Uważam za swój obowiązek, podziękować Zarządowi Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które umożliwiło mi w ogromnej mierze wydanie tej pracy, dalej składam serdeczne podziękowanie p. asyst. T. Ślebodzińskiemu, który wspólnie ze mną prowadził korektę od samego początku i pomagał mi przy załatwianiu prac związanych z drukiem. Dziękuję również p. asyst. A. Reinholzowi i p. Dr. L. Kierzkowi za przejrzenie pierwszych korekt, a p. Dyr. Drukarni Rolniczej J. Kuglinowi, p. Kierownikowi Drukarni B. Hnatkowskiemu i pp. składaczom T. Ciecińskiemu i M. Bielaczykowi za ich i życzliwy stosunek przy składaniu tego dzieła.

A teraz słów kilka do Czytelników. Każdy z nas przyzwyczajony jest do literatury zagranicznej, i nikt nie może sobie wprost wyobrazić pracy w dziedzinie chemji organicznej bez posługiwania się dziełem Beilstein'a. A jednak starsza generacja chemików pamięta, że Beilstein nie pochodził z Niemiec, lecz był profesorem rosyjskiej uczelni, a pisał w języku niemieckim dlatego tylko, gdyż uważał, że dzieło jego wydane w języku rosyjskim, jako mało przystępnym, nie znajdzie takiego rozpowszechnienia i uznania.

Jedną z polskich prac, która nie jest podręcznikiem, lecz ma zadanie wprowadzać w zasadniczą literaturę kwestji utleniania, pierwszą poniekąd próbą w naszej literaturze naukowej jest niniejsza praca. Znając niezwykłą wytrwałość śp. prof. A. Korczyńskiego, jestem głęboko przekonany, że podjętą na ten temat pracę pisałby całe życie, niestety przedwczesna śmierć przerwała jego dzieło i dlatego jestem pewien, że wśród tych, którzy będą czytali niniejszą książkę, znajdą się tacy, którzy dążyć będą do jej uzupełnienia i rozszerzenia.

OD REDAKTORA

Wszyscy odczuwamy brak polskich podręczników naukowych. Oby ta skromna praca śp. prof. Korczyńskiego stała się bodźcem, zachęcającym innych do pracy na tem polu. Stworzenie dobrych podręczników dla szkół wyższych jest jednym z najpilniejszych obowiązków naszych uczonych. Sądzę, że śp. prof. Antoni Korczyński obowiązek ten wobec społeczeństwa spełnił.

PRZEDMOWA AUTORA

Poza zupełnie elementarnemi, nie mamy polskich dzieł, zajmujących się z praktycznego punktu widzenia metodami, stosowanemi w preparatyce organicznej. Ponieważ dążenia nasze zmierzają do tego, by wytworzyć większy zastęp specjalizujących się w chemji organicznej, przeto wszelkie starania o wzbogacenie naszej fachowej literatury podręcznikami, pomocnej zarówno w dydaktyce, jak i w pracy samodzielnej, powinny zadanie to ułatwić.

Dwojaki bywa układ dzieł obcych danego zakresu. Jedne podają jedynie przykłady wykonywania różnych syntez i przekształceń, zaczerpnięte z prac oryginalnych, czem mogą zobrazować różnorodność nasuwających się zagadnień; brak teoretycznego ujęcia przedmiotu umniejsza jednak niepomiernie ich wartość. Inne przeciwnie, zajmują się zebraniem z literatury zapisków, odnoszących się do metod, których używano do przekształcenia pewnych zasadniczych grup atomowych, powtarzających się w związkach różnego typu. Dążność do zanotowania wszystkich takich reakcyj, opisanych w literaturze — warunkująca poniekąd wartość dzieła, opartego na tym systemie — daje w rezultacie rodzaj teoretycznego przewodnika, w którym niema miejsca dla szczegółowego opisu samej techniki wykonywania reakcyj.

Przykładem podręczników pierwszego rodzaju jest dzieło Lassar-Cohna, lub Vanniny, drugiego zaś dzieło Weyla.

Wyszedłem z założenia, że podręcznik preparatyki chemicznej musi się opierać na licznych i stosownie dobranych przykładach, zaczerpniętych z prac oryginalnych; stanowią one wzór sposobu

przeprowadzania operacyj chemicznych i jako takie posiadają dla młodszego pracownika niezmierne znaczenie. Przykłady te dobrałem dla materjału teoretycznego, podzielonego według zasad, przyjętych w dziele Weyla. Nie starałem się jednak bynajmniej o upodobnienie części teoretycznej do wymienionego podręcznika. Chodziło mi więcej o to, by każdy rozdział dawał obraz prawidłowości, zaznaczającej się w danej dziedzinie, niż by omawiał wyniki wszystkich prac i usiłowań. Z tego też powodu liczne prace uwzględniłem tylko w przypiskach i odnośnikach do literatury oryginalnej; sądziłem, że w ten sposób, oddając usługi początkującemu, nie pominę także potrzeb samodzielnego pracownika.

Przyjąwszy już raz wspomnianą klasyfikację materjału teoretycznego, nie mogłem zupełnie pominąć pewnych rozdziałów, zajmujących się przekształceniami mniej opracowanemi, lub mającemi mniejsze teoretyczne znaczenie. W tych przypadkach jednak albo całkiem nie podaję praktycznych przykładów, albo tylko nieliczne.

O ile możności starałem się czerpać przykłady z prac polskich uczonych, poza tem jednak dążyłem do jak najwszechstronniejszego uwzględnienia obcej literatury.

Względy oszczędności miejsca nakazywały mi częste stosowanie w tekscie skróceń, których objaśnienie podałem w osobnem zestawieniu. Z tych samych powodów unikałem w miarę możności przytaczania takich wzorów strukturowych, które odnaleźć można w każdym obszerniejszym podręczniku chemji organicznej.

W zasadzie przyjąłem słownictwo, zaprojektowane przez komisję Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

OGÓLNE UWAGI.

Jest zrozumiałą rzeczą, że wobec różnorodności ciał, któremi się zajmuje chemja organiczna, pewne określone rodzaje działania, objętego ogólną nazwą utlenienia, wykonywane bywają zapomocą różnych czynników.

Zrazu panowała na tem polu zupełna empirja; dopiero z biegiem czasu na zdobytem doświadczeniu oparto pewne — skąpe zresztą — ogólniejsze wskazówki, którego czynnika najkorzystniej jest użyć, by wykazać reakcję w zakresie pewnego typowego ugrupowania atomowego.

Naturalnie, że nie mamy jakichś zasadniczych, niezmiennych przepisów na to, jakiego czynnika utleniającego i w jakich warunkach należy użyć, aby pewną określoną grupę atomową przekształcić w oznaczony sposób. Charakter pojedyńczych grup zależy bowiem w wysokim stopniu od ogólnej budowy cząsteczki, od obecności i umiejscowienia innych grup, rodników i atomów. Nauka zaś odkrywa ustawicznie nowe zjawiska takiej zależności w zakresie najróżniejszych reakcyj chemicznych.

Przeważna część twórczego trudu w pracy organika polega właśnie na dostosowaniu metody do podatności materjału — o szablonie nie może tu być mowy. Stąd też monografja, traktująca o metodach, opierając się na wynikach prac różnych badaczy w zakresie rozlicznych klas związków, musi przy dzisiejszym stanie nauki robić nieraz wrażenie kroniki, notującej oderwane fakty i to mimo najusilniejszych starań syntetycznego ujęcia całości. Ustawicznie spotykamy się w zakresie tych samych przekształceń u różnych związków ze stosowaniem to jednego, to drugiego czynnika utleniającego przy braku

systematycznych, programowo ułożonych badań, któreby wykazały porównawczo zasięg działania każdego z tych czynników. Na każdym kroku wyłania się potrzeba powiązania różnych, notowanych w literaturze, spostrzeżeń, serją nowych doświadczeń dla możności zyskania pewnych uogólnień.

Jest to zjawisko zrozumiałe. Odkrywanie budowy rozlicznych związków występujących w przyrodzie, dążność do poznawania zasadniczo nowych układów i przekształceń oraz własności nowo otrzymanych związków, pociąga wielu bardziej, niż wspomniane studja metodyczne, pogłębiające znajomość reakcyj.

Z zaznaczonym stanem rzeczy, z charakterem dziedziny musi się liczyć ten, kto się poświęcić zamierza syntetycznej pracy w chemji organicznej. Chcący zaś zająć się pogłębianiem znajomości reakcyj chemicznych, sprowadzeniem oderwanych obserwacyj na grunt ściślejszy, znajduje w zakresie związków organicznych nieprzebrany materjał badań.

Czy to u wielu reakcyj znany nam jest dokładniej ich mechanizm? Czy umiemy powiedzieć, dlaczego w wielu przypadkach z pośród licznych czynników utleniających tylko jeden zdoła wywrzeć pożądane działanie?

Gdy podobne momenty weźmiemy pod uwagę, nie będziemy żądali od podręcznika więcej, niż dać może.

OBJAŚNIENIE SKRÓCEN

g = gram
cc = cm^3
cz. = część
zw. = związek
temp. = temperatura
c. wł. = ciężar właściwy
p. t. = punkt topnienia
p. wrz. = punkt wrzenia
kw. = kwas
rożc. = rozcieńczony
stęż. = stężony
obj. = objętość
p. = patrz, porównaj
por. = porównaj

Dla tytułów czasopism użyto skróceń, zaleconych w Rocznikach Chemji T. 2, str. 5 (1922)

ERRATA

Str. 11 wiersz 10 z dołu jest: $2\ Cr_2 + O_8$; ma być: $2\ Cr_2O_8$
„ 28 „ 1 „ „ „ : 4,2801 1881; ma być: 14,2801 (1881)
„ 32 „ 15 „ góry „ : $\frac{R}{R}\!>\!CO \cdot O_2 \cdot OCR\!<\!\frac{R}{R}$ ma być: $\frac{R}{R}\!>\!CO \cdot O_2 \cdot OC\!<\!\frac{R}{R}$
„ 32 „ 15/16 z góry jest: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$; ma być: CH_3COCH_2OH, $C_2H_5 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CH_3$
„ 34 wiersz 10 z dołu jest: azotowego; ma być: azotawego
„ 38 „ 13 „ „ „ : żelazowego, metoda; ma być: żelazawego, metodą
„ 39 „ 2 „ „ „ : benzyl; ma być: bencyl
„ 40 „ 5 „ góry „ : a n i z y l; ma być: a n i c y l
„ 40 „ 9 „ „ „ : anizyl; ma być: anicyl
„ 41 „ 5 „ dołu „ : 46,283 (1911); ma być: 46,283 (1913)
„ 44 „ 5 „ „ „ : 14,995; ma być: 14,975
„ 46 „ 2 „ „ „ : (1883); ma być: (1893)
„ 47 „ 11 „ „ „ : niem. 81 298; ma być: niem. 81 068, 81 298
„ 48 „ 7 „ góry „ : azotowego; ma być: azotawego
„ 49 „ 3 „ dołu „ : (1986); ma być: (1886)
„ 63 „ 4 „ „ „ : (1012); ma być: 1912
„ 66 „ 4 „ góry „ : esterohydrochinoliny; ma być: czterohydrochinoliny
„ 66 wiersz 2 „ dołu „ : (189ç); ma być: (1891)
„ 70 „ 4 „ „ „ : (1890); ma być: (1891)
„ 95 „ 6 „ góry „ : $C_6H_{14}\!<\!\begin{matrix}-C-NH_2\\ \| \\ NH - N\end{matrix}$;

ma być: $C_6H_{14}\!<\!\begin{matrix}C-NH_2\\ \| \\ NH\end{matrix}\!>\!NH$

„ 95 wiersz 14 z góry jest: $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}-C(OH)=N\\ \quad | \\ N=N\end{matrix}$; ma być: $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)=N\\ | \\ N=\!=\!=\!N\end{matrix}$
„ 96 wiersz 9 z dołu jest: 1230 (1898); ma być: 1230, 3343, (1898)
„ 105 „ 1 „ „ „ : (1876); ma być: (1886)
„ 105 „ 5 „ „ „ : (1797); „ „ : (1897)
„ 109 „ 10 „ góry „ : żelazowej; ma być: żelazawej
„ 131 „ 12 „ „ „ : $CH_3 : C\!<\!\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}\!>\!CH_2$; (2)

ma być: $(CH_3)_2 : C\!<\!\begin{matrix}CH_2-CO\\ CH_2-CO\end{matrix}\!>\!CH_2$.

TREŚĆ

O NAJCZĘŚCIEJ UŻYWANYCH CZYNNIKACH UTLENIAJĄCYCH

METODY UTLENIANIA

UTLENIANIE WĘGLOWODORÓW NA FENOLE

WYTWARZANIE CHINONÓW

I. p-Chinony

II. o-Chinony

WYTWARZANIE NIEKTÓRYCH ZW. CHINOIDOWYCH DROGĄ UTLENIANIA

SPRZĘGANIE ATOMÓW C i N

SPRZĘGANIE ATOMÓW N

PRZYŁĄCZENIE GRUP OH DO PODWÓJNYCH WIĄZAŃ

UTLENIANIE KETONÓW

ROZSZCZEPIANIE PIERŚCIENI ZAPOMOCĄ UTLENIANIA

UTLENIANIE ZWIĄZKÓW ALICYKLOWYCH

UTLENIANIE AMIN NA HYDROKSYLAMINY, OKSYMY, TLENKI ZASAD TRZECIORZĘDNYCH I INNYCH

UTLENIANIE HYDROKSYLAMIN NA ZWIĄZKI AZOKSOWE

UTLENIANIE HYDRAZYN $R.NH.NH_2$ NA WĘGLOWODORY I SOLE DWUAZONIOWE

WYTWARZANIE SIARKOTLENKÓW, SULFONÓW I SULFONOKWASÓW

UTLENIANIE KWASÓW SULFINOWYCH NA SULFONOWE.

O NAJCZĘŚCIEJ UŻYWANYCH CZYNNIKACH UTLENIAJĄCYCH

Uwagi ogólne

Nadmanganian.

Gdy obok procesu utleniania zachodzić może przekształcenie cząsteczki, n. p. zmiana pozycji wiązania etylenowego, należy unikać reakcji w roztworze kwaśnym.

Najczęściej stosujemy nadmanganian potasowy (dla krótkości używamy w tekście wyrażenia „nadmanganian"); jeżeli jednak chodzi o to, by roztwór po utlenieniu nie zawierał soli nieorganicznych, można użyć nadmanganianu Ca, Ba, Mg, Ag, Zn.[1])

Najczęściej używamy wodnego roztworu nadmanganianu o stężeniu 1—5%. W wielu przypadkach stosowano z powodzeniem roztwór acetonowy[2]); aceton oczyszczamy dlatego celu przez destylację z nad $KMnO_4$. Niekiedy wykonywano utlenienie w roztworze alkoholowym lub pirydynowym[3]) jak również, dla umiarkowania zbyt energicznego działania, rozpuszczano związek, mający ulec utlenieniu, w rozczynniku nie mieszającym się z wodnym roztworem nadmanganianu, jak n. p. w eterze, benzenie lub ligroinie[4]).

Dwutlenek manganu, wydzielający się przy utlenianiu w alkalicznym roztworze, często uporczywie zatrzymuje wytworzone związki, należy go tedy wygotować w odpowiednim rozczynniku. Po częstszem wygotowaniu wodą zwykł MnO_2 przechodzić koloidalnie przez sączek; aby tego uniknąć dodajemy do wody stosownego elektrolitu, najczęściej sody. Niekiedy jest dogodniej rozpuścić MnO_2 działaniem SO_2.

---

[1]) por. Ber. **35**,3401 (1902), **36**,1797 (1903); **46**,2947 (1913); Ann. **222**,305 (1884), Z. physiol. Chem. **32**,241,279,413. (1901).

[2]) por. Ber. **34**,497, 2979, 2987 (1901); **41**,1712, 3993 (1908) itd.

[3]) por. Ber. **37**,3120 (1904); **41** 2412 (1908); **46**,2947 (1913).

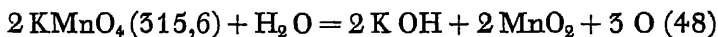
[4]) por. Ber. **47**,1229 (1914).

Nadmanganian potasowy rozpuszcza się w 16 cz. wody o temp. pokojowej. W kwaśnym roztworze utlenia według równania:

$$2\,KMnO_4(315,6) + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3H_2O + 5\,O(80)$$

1 litr roztworu $\frac{n}{10}$ (3,16 g. w litrze) odpowiada tedy w danych warunkach 0,8 g czynnego tlenu.

W alkalicznym roztworze utlenienie odbywa się podług równania:

$$2\,KMnO_4\,(315,6) + H_2O = 2\,KOH + 2\,MnO_2 + 3\,O\,(48)$$

1 litr roztworu n/10 odpowiada zatem 0,48 g czynnego tlenu.

O ile jest potrzebny roztwór obojętny, dodajemy siarczanu magnezowego lub glinowego, znoszącego reakcję alkaliczną. Ilość czynnego tlenu wskazuje tu również równanie drugie.

Nadmiar nadmanganianu, użytego do reakcji, usunąć możemy dodatkiem stosownej ilości aldehydu lub kw. mrówkowego, albo też alkoholu metylowego.

Kwas chromowy.

Stosujemy bezwodnik chromowy w roztworze kw. octowego, lub rozcieńczonego kw. siarkowego, albo też mieszaninę chromianu i jednego z wymienionych kwasów. Dwuchromian sodowy jest dogodniejszy od potasowego, rozpuszcza się bowiem łatwiej w kw. octowym i wodzie.

Mieszaninę chromową sporządzamy, rozpuszczając 60 g dwuchromianu potasowego, lub sodowego, ($^1/_5$ mola) w 270 cc wody i 80 g stęż. kw. siarkowego ($^4/_5$ mola). Roztwór taki zawiera 10% kw. chromowego; ponieważ zaś 200 g kw. chromowego (2 mole) odpowiada 48 g tlenu: $2\,CrO_3\,(200) = Cr_2O_3 + 3\,O\,(48)$, przeto 100 g powyższej mieszaniny odpowiada 2,4 g czynnego tlenu.

O ile przetworu reakcji nie można wyodrębnić na drodze destylacji z parą wodną, wyczerpania np. eterem, lub strącenia wodą, zmuszeni jesteśmy strącić chrom, a niekiedy i kw. siarkowy. W tym celu alkalizujemy amonjakiem, gotujemy i sączymy wydzielony wodorotlenek chromowy, a w przesączu strącamy kwas siarkowy i nadmiar kwasu chromowego zapomocą $Ba\,(OH)_2$. Powstały osad może zawierać przetwór reakcji

i należy go wtedy wyczerpać odpowiednim rozczynnikiem. Ponieważ wodorotlenek chromowy trudno oddaje porwane związki organiczne, przeto przed zalkalizowaniem zapomocą NH_3 można dodać do roztworu kw. fosforowego, a następnie amonjaku; chrom strąca się jako fosforan, łatwiejszy do zebrania i wygotowania.

Kwas azotowy.

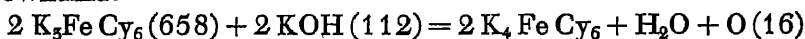
100 cc kwasu o c. wł. 1,4 zawiera 65,3 g HNO_3. Mieszanina 100 cc kwasu powyższego c. wł. i 200 cc wody ma c. wł. 1,16 i zawiera w 100 cc 30,5 g HNO_3, a daje 11,5 g O, o ile bierzemy pod uwagę równanie:

$$2\ HNO_3(126) = 2NO + H_2O + 3O\ (48).$$

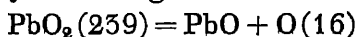
Kwas, sporządzony przez rozcieńczenie 1 obj. kw. stężonego zapomocą 3 obj. wody, ma c. wł. 1,12, zawiera w 100 cc 22,9 g HNO_3, co odpowiada 8,7 g tlenu. — 100 g kwasu 10%-go dostarcza 3,8 g tlenu.

Żelazicyjanek potasowy.

W 100 cc wody rozpuszcza się w zwyczajnej temp. około 40 cz. żelazicyjanku. W alkalicznym roztworze utlenia według równania:

$$2\ K_3Fe\ Cy_6\,(658) + 2\ KOH\,(112) = 2\ K_4\ Fe\ Cy_6 + H_2O + O\,(16)$$

Tlenek ołowiowy.

Procentowość jego określamy jodometrycznie. Działanie tego czynnika polega na odbieraniu wodoru związkowi organicznemu tlenem, wywiązanym według równania:

$$PbO_2\,(239) = PbO + O\,(16)$$

Stosujemy go w obecności kw. siarkowego, kw. octowego lub też działamy nim wprost na roztwór związku organicznego w obojętnym rozczynniku. Sole ołowiu można z przetworu utlenienia usunąć zapomocą siarczanu sodowego, siarkowodoru lub t. p.[1])

Octan ołowiowy.

Sporządzamy w ten sposób, że do 1 l zupełnie bezwodnego kw. octowego ogrzanego do 80°, dodajemy drobnemi częściami

[1]) A. Steopoe, Bulet. Soc. de Stiinte Bucuresti **27**, 11, Chem. Zentr. **1926**, I, 3524 przypisuje tlenkowi miedziowemu, otrzymanemu z wodorotlenku, działanie energiczniejsze od zazwyczaj używanych tlenków metali.

200 g minji, silnie płyn mieszając turbiną i wystrzegając się podwyższenia temp. Następnie sączymy, zbieramy kryształy wydzielające się z zimnego roztworu, przemywamy je kw. octowym lodowatym i suszymy w eksykatorze.

Odczynnik Fehl nga

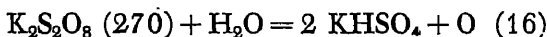
Otrzymujemy przez zmieszanie równych objętości następujących roztworów:

A) 34,64 g pięciowodnego siarczanu miedziowego w 500 cc wody,

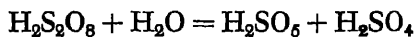
B) 173 g winianu sodowo-potasowego i 50 g NaOH w 500 cc wody,

1 litr mieszaniny powyższej odpowiada 1,11 g tlenu.

Pironadsiarczany[1]).

Stosujemy sól potasową lub amonową. W zimnym wodnym roztworze rozkładają się powoli, w gorącym zaś szybko według równania: $K_2S_2O_8$ (270) + H_2O = 2 $KHSO_4$ + O (16)

Ilość czynnego tlenu możemy oznaczyć w ten sposób, że zważoną ilość pironadsiarczanu ogrzewamy z nadmiarem soli Mohra i nadmiar ten określamy nadmanganianem w temp. $60-80^0$ [2]). Dokładniejsze wyniki daje metoda, polegająca na krótkiem ogrzewaniu zważonej ilości nadsiarczanu z nadmiarem kw. szczawiowego i rozc. kw. siarkowego i mianowaniu nadmiaru kw. szczawiowego nadmanganianem[3]).

Kwas nadsiarkowy (Kwas Cara).

Otrzymujemy, działając w 0^0 stęż. kw. siarkowym na pironadsiarczany: $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$

Odczynnika tego używamy w różnej postaci: Baeyer i Villinger[4])

---

[1]) Dla kwasu $H_2S_2O_7$ przyjęliśmy nazwę kw. pironadsiarkowego, sole jego tedy zwać będziemy pironadsiarczanami. Kwas H_2SO_5 (kw. Cara) nazywać będziemy nadsiarkowym, a sole jego nadsiarczanami. Odpowiednio do tego kwasy jak $CH_3CO.OOH$ i C_6H_5 CO. O. O. H nazywamy kw. nadoctowym i nadbenzoesowym.

[2]) Ber. **37**,3213 (1904),

[3]) Ber. **38**,3965 (1905),

[4]) Ber. **32**,3628 (1899); **33**,860 (1900).

ucierają 10 g pironadsiarczanu z stęż. kw. siarkowym w temp. 0°, a następnie dodają 30 g sproszkowanego siarczanu potasowego i mieszają aż do uzyskania zupełnie suchego proszku.

W innym przypadku ucierają pironadsiarczan z potrójną ilością kw. siarkowego, do którego dodano 1 mol wody.

Bamberger[1]) używa dla celów, w tekscie wymienionych, zobojętnionego roztworu kw. nadsiarkowego. W tym celu miesza 160 g pironadsiarczanu z 180 g stęż. kw. siarkowego, do którego dodał 400 g lodu, poczem zobojętnia mieszaninę zapomocą zgęszczonego roztworu (1 : 1) węglanu potasowego. Meisenheimer[2]) nie uzyskał w ten sposób roztworu o większej zawartości czynnego tlenu, jak $2^1/_2$—3 g na litr mieszaniny.

Kwas nadoctowy[3]).

Otrzymujemy działaniem bezwodnika octowego na czysty, silnie ziębiony nadtlenek wodoru, zawierający 1% stęż. kw. siarkowego. Przetwór destylujemy w próżni.

Nadtlenek acetylu[4]).

Mieszaninę 20 g bezwodnika octowego, 100 cc eteru i 10 g nadtlenku sodowego oziębiamy do — 15° i bardzo silnie mieszając, dodajemy w ciągu 10 minut nasamprzód drobniutkie ilości lodu, a następnie stopniowo coraz większe kawałki, co powoduje silną reakcję. Ilość użytego lodu wynosi 35 g. Następnie mieszamy silnie przez dalsze 10 minut, zbieramy warstwę eterową i suszymy ją chlorkiem wapniowym. Odparowując eter w tarowanej parownicy, określamy wydajność przetworu; należy się z nim ostrożnie obchodzić, jako ciałem, które wybucha przy potarciu lub uderzeniu.

Nadtlenek benzoilu.

Możemy wytworzyć w dwojaki sposób[5]):

---

1) Ber. **33**,1785 (1900).
2) Ann. **385**,128 (1911).
3) D'Ans i współpr. Ber. **45**,1848 (1912); **48**,1136 (1915).
4) Gambarjan Ber. **42**,4008 i n. (1909).
5) Gambarjan. Ber. **42**,4008 (1909) por. Nencki i Zaleski, Z. physiol. Chemie **27**,499 (1899). Prileżajew, Ber. **42**,4811 (1909); J. Rus. Phys. Chem. Soc. **42**,1387 (1910), **43**,1911 (1911); **44**,613 (1912); Meisenheimer, Ber. **52**,1667 (1919) zaznacza, że nie otrzymuje wydajności, wskazanej przez Prileżajewa. Por. Hibbert i Burt, J. Amer. Chem. Soc. **47**,2240 (1925).

1. Mieszaninę 100 g chlorku benzoilu i podwójnej objętości acetonu wkraplamy do oziębionego przetworu działania 40 g nadtlenku sodu na 400 cc wody o 0°, silnie mieszając. Wydziela się nadtlenek, który po przemyciu wodą waży około 61 g (71% teor.)
2. 100 cc dobrze oziębionej, około 10%-wej wody utlenionej wytrząsamy z potrzebną ilością ługu sodowego i chlorku benzoilu tak długo, aż przestanie się zwiększać ilość bezbarwnego, krystalicznego osadu i zniknie woń chlorku. Przetwór rozpuszczamy w chloroformie i strącamy alkoholem metylowym. P. t. 106—108°. W stanie suchym łatwo wybucha.

Kwas nadbenzoesowy.

Dawniejsze przepisy[1]) otrzymywania tego związku zastąpili Levy i Lagrave[2]) następującym, znacznie dogodniejszym: W kolbie litrowej rozpuszczamy 20 g suchego, sproszkowanego nadtlenku benzoilu w 300 cc suchego toluenu, poczem ziębimy roztwór mieszaniną soli i lodu. Gdy temp. opadnie do — 5° wydziela się ślad nadtlenku; bez względu na to w ciągu 5 minut wkraplamy roztwór etylanu sodowego, sporządzonego z 4 g sodu i 85 cc bezwodnego alkoholu, oziębionego do 0°, przyczem mieszamy silnie roztwór toluenowy. Ciecz mętnieje od wydzielonego nadbenzoesanu sodowego. Dodajemy 350—400 cc wody o 0°, przyczem wydzielona sól rozpuszcza się przy dalszem mieszaniu i ziębieniu (toluen skłania się do tworzenia emulsji). Gdy mały dodatek wody o 0° nie powoduje już większego wyjaśnienia cieczy, przenosimy ją do oziębionego rozdzielacza i oddzielamy warstwę wodną. Wyczerpujemy ją nasamprzód eterem dla usunięcia benzoesanu etylowego. Po oddzieleniu eteru otrzymujemy roztwór wodny, który powinien być wolny od zmętnienia (nienaruszonego nadtlenku benzoilu). Oziębiamy go lodem i solą i wkraplamy do niego oziębiony roztwór składający się z 9 cz. kw. siarkowego o c. wł. 1,84 i 90 cz. wody. Wkraplanie powinno również trwać 5 minut, przyczem

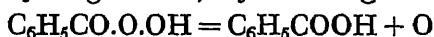
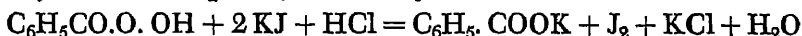
[1]) Baeyer i Villinger, Ber. **33**,1575 (1900); Kötz i Steche, J. prakt. Chem. (2) **107**,200 (1924).
[2]) Levy i Lagrave, Bull. Soc. chim. (4) **37**,1597 (1926).

silne ziębienie i mieszanie powinno wykluczyć rozkład, objawiający się wydzielaniem gazu; również nie powinien się tworzyć osad (zmętnienie). Wydzielony kw. nadbenzoesowy tworzy oleistą ciecz: wyczerpujemy go zapomocą 100 cc oziębionego chloroformu i roztwór chloroformowy suszymy siarczanem sodowym. Mniej dobrze użyć można eteru, jako rozczynnika.

Oznaczenie czynnego tlenu, wydzielonego według równania:

$$C_6H_5CO.O.OH = C_6H_5COOH + O$$

odbywa się w sposób; wskazany równaniem:

$$C_6H_5CO.O.OH + 2KJ + HCl = C_6H_5.COOK + J_2 + KCl + H_2O$$

czyli, że 16 g czynnego tlenu odpowiada 2×127 g jodu. Utlenianie związków etylenowych kw. nadbenzoesowym odbywa się tak, że do ich oziębionego roztworu chloroformowego wkraplamy wśród mieszania roztwór kw. nadbenzoesowego.

Alkaliczny roztwór soli srebrowej[1]).

12 g azotanu srebrowego rozpuszczamy w jednym litrze zimnej wody, dodajemy 20 g ługu sodowego 25%-go i powstały osad rozpuszczamy w 52 cc amonjaku. Roztwór odpowiada 0,564 g tlenu.

Tak zw. gazowy kwas azotawy (mieszaninę N_2O_4 i N_2O_3) otrzymujemy działaniem stęż. HNO_3 (c. wł. 1,4) na niezbyt drobne kawałki arszeniku w podwyższonej temperaturze. Czysty N_2O_4 otrzymujemy zapomocą prażenia dobrze wysuszonego i sproszkowanego azotanu ołowiawego; wytworzony gaz wprowadzamy do odbieralnika, starannie ziębionego mieszaniną oziębiającą.

Roztwór podchlorynu.

Roztwór o znanym mianie otrzymujemy najdogodniej podług Gräbego[2]) w następujący sposób: Do kolby, o pojemności 400—450 cc, dajemy 50 g nadmanganianu potasowego i wkraplamy 300—350 cc kw. solnego o c. wł. 1,17. Rura bezpieczeństwa jest zbędna, co najwyżej ujście wkraplacza zginamy kolankowato ku górze. Chlor poczyna się wydzielać już na zimno; ażeby uniknąć przerwy w jego wydzielaniu,

---

[1]) Einhorn, Ber. **26**,454 (1893).
[2]) Ber. **35**,2753 (1902).

należy ogrzać naczynie mniejwięcej w chwili, gdy dodano połowę kw. solnego. Wywiązany chlor wprowadzamy nasamprzód do dużej, pustej płuczki, a następnie do roztworu 100 g wodorotlenku sodowego (o zawartości 95—96%) w 900 cc wody. Wywiązywanie się chloru trwa około godziny, a resztę jego można z przyrządu przepędzić do ługu zapomocą CO_2. Dla dokładniejszego dawkowania można alkaliczny roztwór rozcieńczyć do 1 litra. Użyta ilość nadmanganianu odpowiada 55 g chloru, czyli 57,8 podchlorynu sodowego. Powyższy roztwór podchlorynu, rozcieńczony do litra, zawiera tedy w 100 cc 5,5 g czynnego chloru. Roztwór ten jest wcale trwały i przechowywany w ciemności po kilku dniach wykazuje 5,3 g czynnego chloru w 100 cc.

Jeżeli chodzi o mianowany roztwór podbrominu to możemy go sporządzić w następujący sposób[1]): Do $1\frac{1}{2}$ litra $\frac{n}{2}$ ługu sodowego, oziębionego do 0^0, wkraplamy wśród silnego mieszania 16 cc bromu. Ujście wkraplacza powinno się znajdować pod zwierciadłem cieczy. Otrzymany roztwór daje się utrzymać w 0^0 przez kilka dni; w odniesieniu do kw. podbromawego jest on około $\frac{n}{5}$ w odniesieniu do ługu $^1/_{10}$ norm. Drobną domieszkę bromianu możemy oznaczyć, wlewając 10 cc roztworu do 40 cc nasyconego wodnego roztworu fenolu, dodając następnie zakwaszonego roztworu jodku potasowego i miareczkując wydzielony jod tiosiarczanem. Ilość wodorotlenku oznaczyć możemy zapomocą $\frac{n}{10}$ kw., po zniszczeniu podbrominu wodą utlenioną.

[1]) St. Goldschmidt i Steigerwald, Ber. **58**,1351, (1925).

METODY UTLENIANIA

Utlenianie grupy CH_3 na CH_2OH.

Przypadki utleniania powyższego typu należą do rzadszych. Literatura patentowa[1]) notuje zamianę p-nitrotoluenu na alkohol p-nitrobenzylowy zapomocą tlenku ołowiowego i stęż. kw. siarkowego. Elektrochemicznie daje się ona wykonać zarówno w związku orto[2]), jak para.

Utlenienie p-nitrotoluenu na alkohol p-nitrobenzylowy [Elbs, Z. Elektrochem. 2,522 (1895/6); tenże, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung organ. Präparate]. Do zlewki wstawiamy walec z blachy ołowianej, służący jako katoda, a otaczający naczynie z gliny niepolewanej, w którem mieści się duża anoda platynowa (najlepiej siatka druciana). W przestrzeni katodowej znajduje się kw. siarkowy o c. wł. 1,6—1,7, płyn anodowy zaś stanowi roztwór 15 g p-nitrotoluenu w mieszaninie 80 cc kw. octowego, 15 g stęż. kw. siarkowego i 7 cc wody. Gęstość prądu A: najwyżej 1,5 amp. na 100 cm^2; gęstość K dowolna. Całe naczynie umieszczamy na czas elektrolizy w wrzącej wodzie. Wyzyskanie prądu jest bardzo niedoskonałe, używamy tedy potrójnej liczby obliczonych amperogodzin. Ciecz anodową destylujemy z parą wodną, która zabiera kw. octowy, niezmieniony nitrotoluen i ślady przetworu utlenienia. Pozostałość sączymy przez podwójny sączek, a zebraną żywicę wygotowujemy dwukrotnie wodą. Ze złączonych przesączów krystalizuje po oziębieniu alkohol p-nitrobenzylowy. Oczyszczamy go węglem kostnym, krystalizując z gorącej wody.

---

[1]) Pat. niem. nr. 214949 (1909).

[2]) Fichter i Bonhôte, Helvetica Chim. Acta. 3,395 (1920); stwierdzają, że powstają również drobne ilości aldehydu i kwasu.

Utlenianie grupy CH_3 na CHO.

Reakcję tę można wykonać u związków *alifatycznych* tylko *wyjątkowo* u *aromatycznych* bywa nawet stosowana *technicznie*.

Technika, utleniając grupy metylowe, będące podstawnikami węglowodorów aromatycznych, stosuje działanie MnO_2 i rozcieńczonego kwasu siarkowego pod ciśnieniem[1]), przeważnie w temp. powyżej 100°.

O ile przy tej reakcji zastosujemy kw. siarkowy, rozcieńczony kw. octowym, otrzymujemy przeważnie związki dwufenilometanowe[2]). Mechanizm tej reakcji należy sobie w ten sposób tłomaczyć, że $C_6H_5CH_3$ utlenia się na alkohol $C_6H_5CH_2OH$, a ten z $C_6H_5CH_3$ kondensuje się na $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$.

Reakcją, która może zasługuje na ogólniejsze zastosowanie, jest utlenianie grupy CH_3 na CHO zapomocą $Mn(SO_4)_2$, wytwarzanego elektrolitycznie.

Utlenianie o-nitrotoluenu na aldehyd o-nitrobenzoesowy [Bad. Anil. u. Sodafabr. pat. niem. 175295 (1906)].

600 cz. czterowodnego siarczanu manganawego w 2900 cz. kw. siarkowego o gęst. 45° Bé utleniamy elektrolitycznie w temp. 50—60° zapomocą prądu o gęstości 5—16 amp. na 1 dm^2 przy użyciu anody ołowianej i diafragmy. Elektrolizujemy tak długo, aż roztwór, początkowo czerwony, silnie zbrunatnieje i tlen pocznie się wywiązywać.

Otrzymany roztwór, zawierający około 12—15% $Mn(SO_4)_2$ wkraplamy w ciągu 4—5 godzin do 500 cz. o-nitrotoluenu, ogrzanego do 50—60°, poczem ogrzewamy do 110°. Gdy płyn się odbarwi, oddzielamy oleistą warstwę i poddajemy ją destylacji z parą. Oddzielanie aldehydu od niezmienionego węglowodoru odbywa się w zwykły sposób.

W powyższy sposób utleniono także toluen i alkohol benzylowy na aldehyd benzoesowy.

---

[1]) Pat. niem. 101221 (1898), 179589 (1906); o elektrochemicznem utlenieniu p. Fichter i Bonhôte l. c.

[2]) Weiler, Ber. **33**,464 (1900).

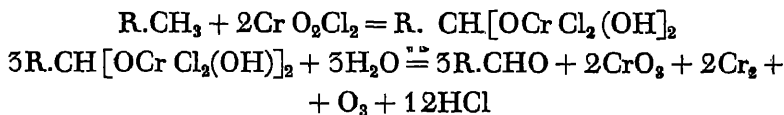
Jako czynnika utleniającego użyć można także kw. chromowego, o ile reakcję wykonywać będziemy w obecności bezwodnika octowego, który wiąże aldehyd na octan aldehydu i chroni go od dalszego utlenienia.

Utlenianie p-ksylenu na aldehyd tereftalowy [Thiele i Winter, Ann. **311**,353 (1900)].

3,3 g p-ksylenu rozpuszczamy w mieszaninie 100 g bezwodnika octowego, 50 g kw. octowego lodowatego i 15 g kw. siarkowego, a do tego roztworu dodajemy częściami 10 g kw. chromowego, mieszając silnie turbiną i utrzymując temp. 5—10°. Reakcja trwa 4—5 godzin (u o-ksylenu 6—8 godzin) poczem strącamy wodą i przetwór (około 5½ g) poddajemy krystalizacji z wrzącego alkoholu. Otrzymany czterooctan aldehydu tereftalowego $C_6H_4[CH(0 C 0 C H_3)_2]_2$ gotujemy z rozcieńczonym kw. solnym, aż do rozpuszczenia, poczem z stygnącego roztworu krystalizuje aldehyd.

Reakcja Etarda[1]), rzadko obecnie stosowana, pozwala również na utlenie grupy CH_3, będącej podstawnikiem pierścienia aromatycznego, na grupę CHO. Polega ona na działaniu chlorku chromilowego w roztworze dwusiarczku węgla na takiż sam roztwór węglowodoru; wydzielający się związek addycyjny zbieramy, rozkładamy wodą, wprowadzamy SO_2 i wyczerpujemy aldehyd eterem. Reakcja ta daje w niektórych wypadkach dobrą wydajność, na ogół jednak przebiega gwałtownie i wymaga ostrożności. Schemat reakcji:

$$R.CH_3 + 2Cr\,O_2Cl_2 = R.\ CH[OCr\,Cl_2\,(OH]_2$$

$$3R.CH[OCr\,Cl_2(OH)]_2 + 3H_2O = 3R.CHO + 2CrO_3 + 2Cr_2 + + O_3 + 12HCl$$

Utlenianie m-ksylenu na aldehyd m-toluilowy (Bornemann, Ber. **17**,1642 (1884)). Sporządzamy roztwór 35 g m.-ksylenu (więcej niż 1 mol) i roztwór 100 g chlorku chromilowego (2 mole) w CS_2, oba w stosunku 15 cz. na 100 cz. CS_2, poczem roztwór chlorku dodajemy

[1]) Bliższe dane w monografii: G. Rohde, Über das Chromylchlorid u. die Etardsche Reaktion, Stuttgart 1901; por. Law i Perkin, J. Chem. Soc. **91**,258, Chem. Zentr. **1907 I**, 1188.

częściami do roztworu ksylenu, chłodząc silnie, by temp. nie przekroczyła 47°. Z dodaniem nowej porcji roztworu czekamy do chwili zmiany barwy czerwonej na brunatną, inaczej następuje bardzo gwałtowna reakcja. Po 12 godzinach zbieramy osad, przemywamy go dwusiarczkiem, uwalniamy od CS_2 w próżni (nie ogrzewać!) i wrzucamy do rozdzielacza z wodą i eterem. Woda rozkłada związek podwójny na aldehyd, chlorek chromowy i kw. chromowy; na drodze wyczerpania eteru chronimy aldehyd od dalszego utlenienia. Niezbyt rozcieńczony roztwór eterowy wytrząsamy dłuższy czas stęż. roztworem kwaśnego siarczynu, poczem postępujemy jak zazwyczaj przy wyodrębnianiu aldehydu.

O utlenianiu toluenu na aldehyd benzoesowy zapomocą powietrza, w obecności tlenku żelazowego, CuO lub najlepiej z nich działającego NiO p. Compt. rend. **145**,124 (1907)[1].

O kondensacji reaktywnych grup metylowych z różnemi związkami na połączenia, które przy rozszczepianiu dają aldehydy p. Sachs i Kempf, Ber. **35**,1224; Harries i Lénárt, Ann. **410**,95 (1915).

Dla wytworzenia grupy CHO z CH_3 związków *aromatycznych*, postępuje się najczęściej w ten sposób, że wprowadza się nasamprzód chlorowiec, a następnie odczepia go czynnikiem utleniającym, n. p. azotanem ołowianym, $R.CH_2Cl \rightarrow R.CHO$, lub wprost poddajemy hydrolizie związek, zawieraiący Cl_2 w łańcuchu bocznym.

Do przypadków wyjątkowego utlenienia grupy CH_3 związków *alifatycznych* należy następujący:

Utlenianie paraldehydu na glioksal [de Forcrand, Bull. soc. chim. (2) **41**,240 (1884)], 25 g paraldehydu mieszamy z 25 g wody i do tej cieczy wlewamy ostrożnie nasamprzód 20 cc kw. azotowego o c. wł. 1,37 a następnie 1 cc dymiącego kwasu, tak by kwas stanowił dolną warstwę. Po 5—8 dniach odparowujemy roztwór do sucha, rozpuszczamy w małej ilości wody, zobojętniamy zapomocą węglanu wapniowego i sączymy. Przesącz —

[1]) Por. Stephens, Journ. Am. Chem. Soc. **48**,1824 (1926).

około 44 cc — zadajemy roztworem zasadowego octanu ołowiawego, wystrzegając się nadmiaru, sączymy i dodajemy kw. szczawiowego w ilości, potrzebnej do strącenia Ca. Po przesączeniu odparowujemy na łaźni wodnej, otrzymując jako pozostałość bezpostaciowy glioksal; zatrzymuje on pewną ilość wody, którą oddaje, suszony w próżni. Wydajność wynosi około 18% użytego paraldehydu.

Utlenianie grupy CH_3 na COOH.

U związków alifatycznych spotykamy się rzadko z gładkiem utlenieniem powyższego rodzaju. Tak n. p. kw. n-masłowy, ogrzewany z stęż. kw. azotowym daje kw. bursztynowy[1]), kw. izowalerjanowy gotowany z tym samym czynnikiem, daje kw. metylojabłkowy[2]).

Gdy grupa CH_3 związana jest z karbonilem, można ją utlenić nadmanganianem w roztworze alkalicznym; reakcja ta zachodzi zarówno u zw. alifatycznych, jak aromatycznych.

Utlenianie acetofenonu na kw. benzoilomrówkowy [Glücksmann, Monatsh. **11**,246 (1890)]. Do dobrze oziębionej zawiesiny 12 g acetofenonu w wodzie dodajemy po kropli, wśród ciągłego mieszania, roztwór 32 g nadmanganianu i 12 g wodorotlenku potasowego w 1 litrze wody. Wydziela się MnO_2, a do roztworu przechodzi kw. benzoilomrówkowy, który strącamy kw. mineralnym.

O analog. utlenianiu pinakoliny na kw. trójmetylopirogronowy p. Monatsh. **10**,770 (1889) innych związków p. Ber. **24**,3547; Bull. soc. chim. (4) **3**,259; J. prakt. Chem. (2) **41**,396; **46**,474.

Utlenienie grupy CH_3 jako łańcucha bocznego związku aromatycznego, nie zawierającego ujemnych podstawników, odbywa się łatwo działaniem rozcieńczonego kw. azotowego[3]); ma on tę własność, że z dwóch lub kilku grup utlenia łatwo tylko jedną, podczas gdy kw. chromowy lub nadmanganian najczęściej utlenia je wszystkie.

---

[1]) Dessaignes, Ann. **74**,361 (1850).

[2]) Bredt, Ber. **14**,1782 (1881).

[3]) O dodatnim wyniku utleniania zw. zawierających chlorowiec p. Ber. **11**,364 (1878), **17**,2375 (1884).

Utlenianie m-ksylenu na kwas m-toluilowy[1]) [Reuter, Ber. 17,2028 (1884)], m-ksylen gotujemy przez długi czas z równą objętością mieszaniny, złożonej z 2 obj. kw. azotowego o c. wł. 1,4 i 3 obj. wody, poczem parą wodną odpędzamy niezmieniony ksylol, a w pozostałym przetworze oddzielamy sodą kw. od drobnej ilości aldehydu. Sól sodową lub wytworzoną z niej sól wapniową, rozkładamy kwasem.

Utlenianie łańcuchów bocznych w chlorowcowanych lub nitrowanych węglowodorach aromatycznych odbywa się zapomocą nadmanganianu lub mieszaniny chromowej. Gdy *chlorowiec znajduje się w pozycji orto, nie możemy używać mieszaniny chromowej* gdyż spala ona związek całkowicie, podobnie, jak o-dwualkilobenzeny.

Utlenianie o-chlorotoluenu na kwas o-chlorobenzoesowy [Emerling, Ber. 8,880 (1875)].

1 cz. chlorotoluenu gotujemy z silnie rozcieńczonym roztworem nadmanganianu pod chłodnicą zwrotną aż do odbarwienia się płynu (4–5 g.). Odpędzamy parą wodną nienaruszony chlorotoluen, sączymy, przemywając osad, poczem w przesączu strącamy kw. mineralnym kw. o-chlorobenzoesowy.

Utlenianie m-nitrotoluenu na kwas m-nitrobenzoesowy (Monnet, Reverdin i Nölting, Ber. 12,443 (1879) 50 g m-nitrotoluenu gotujemy przez cały dzień pod chłodnicą zwrotną z roztworem 65 g nadmanganianu w $2^1/_2$ litra wody; dodawszy ponownie 85 g nadmanganianu w $2^1/_2$ litra wody, gotujemy przez dalsze 12 godzin. Odpędzamy nienaruszony nitrotoluen parą wodną, sączymy, zagęszczamy przesącz do 1 litra i strącamy kw. solnym kwas m-nitrobenzoesowy.

Utlenianie łańcuchów bocznych odbywać się może również zapomocą gotowania węglowodoru z roztworem $Mn(SO_4)_2$[2]).

Dunbrock i Lowy[3]) utleniają p-nitrotoluen na drodze elektrolitycznej w 20—30% kw. azotowym, używając diafragmy,

---

[1]) O utlenianiu tą drogą innych węglowodorów p. Ann. **141**,144 (1867); **400**,43 (1914), Ber **15**,1855 (1882); **17**,2028; **27**,3441 (1894).

[2]) Por. str. 11 tamże literatura.

[3]) Trans. Amer. Electr. Soc. **45**, Chem. Zentr. **1924** II, 2838.

elektrod platynowych, stosując temp. 100^0, prąd 4 amp./dm^2 i mieszając bardzo silnie. Wydajność prądu 34%. p-Chlorotoluen wymagał nieco innych warunków: 15 g tego związku utleniano w roztworze 125 g kw. octowego, 85 cc stęż. kw. azotowego i 90 cc wody, otrzymując 96% wydajności prądu.

O trudniej utleniających się zw. chlorowcowych p. Ber. 18,1761; 29,1625 o podobnych zw. nitrowych n. p. trójnitrotoluenu p. Ber. 3,24; pat. niem. 77559 (o stosowaniu kw. azotowego i siarkowego); pat. niem. 127325 (1901), stosujący kw. chromowy; pat. niem. 226225 (1910), stosujący chloran potasowy i kw. azotowy.

Gdy związek zawiera kilka grup alkilowych będących podstawnikami pierścienia aromatycznego to — jak wspomniano — rozcieńczony kw. azotowy utlenia najłatwiej tylko jedną, niekiedy zaś tworzy mieszaninę kw. jedno- i dwukarbonowego, jak u cymolu[1]) lub wytwarza drugą grupę karboksylową dopiero w wysokiej temperaturze, pod ciśnieniem, jak n. p. utleniając kw. butylobenzoesowy na kw. ftalowy[2]). Nadmanganian, w alkalicznym roztworze, utlenia etapami[3]) kolejno wszystkie grupy[4]), kw. chromowego zaś nie można użyć do utlenienia o-dwualkilowych związków, gdyż ulegają całkowitemu spaleniu.

Niema ogólniejszej reguły wskazującej w jakim kolejnym porządku ulegają utlenieniu łańcuchy boczne o różnej długości; zależy on zarówno od budowy zw. organicznego, jak i od natury czynnika utleniającego[5]).

Utlenianie o-etylotoluenu, na kwas ftalowy [Claus i Pieszczek, Ber. **19**,3083, (1886)] 5 g o-etylotoluenu ogrzewamy do 60^0 z 10%-wym roztworem nadmanganianu przez 24 dni, dodając, po odbarwieniu się roztworu,

---

[1]) Ann. **63**,289 (1847).
[2]) Ber. **19**,1723 (1886).
[3]) Ber. **14**,1144 (1881) Ann. **275**,159 (1893).
[4]) Por. utlenianie pięcio- i sześciometylobenzolu Friedel i Crafts Ann. Chim. phys. (6) **1**.473 (1884); Mills, J. Chem. Soc. **101**,2191 (1912); Ullmann, Ber. **36**,1797 (1903); Ber. **52**,352 (1919).
[5]) Por. n. p. Ann. **63**,289 (1847); Ber. **19**.583 (1886).

takiej ilości stałego nadmanganianu, by roztwór był 10%-wy. W przesączu strącamy kwasem mineralnym kw. ftalowy. Wydajność 1 g.

Związki, zawierające ujemne podstawniki, są odporniejsze na działanie utleniające. Tak np. 2,5 dwubromocymol jest zupełnie odporny na działanie rozcieńczonego kw. azotowego, a utlenić go można dopiero miernie rozcieńczonym kw. azotowym na mieszaninę kw. jedno- i dwukarbonowego[1]). Kwas chromowy utlenia tenże sam dwubromocymol na kw. dwubromokuminowy[2]) utlenia zatem tylko grupę CH_3, a analogicznie wytwarza z 2,5-dwubromo-p-ksylenu kwas dwubromo-p-toluilowy[3]). O utlenianiu grup metylowych w związkach fosforu i arsenu p. odnośną literaturę[4]).

Związki, zawierające grupy aminowe, wrażliwe na działanie czynników utleniających, należy przed utlenieniem acetylować; utlenianie kameleonem odbywa się w obojętnym roztworze (dodatek soli Mg lub użycie nadmanganianu cynkowego, lub magnezowego[5]).

Utlenianie acetylo-p-toluidyny na kw. acetylo-fenilglicyno-p-karbonowy [pat. niem. nr. 94629 (1897)]. 5 g acetylo-p-toluidyny i 10,3 g krystalicznego siarczanu magnezowego rozpuszczamy w 600 cc wody, ogrzanej do 75°, poczem mieszając w dalszym ciągu, dodajemy naraz 14,6 g sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Temperatura podnosi się samorzutnie do 85°, poczem utrzymujemy ją na tej wysokości przez 2 godziny. Gorący roztwór sączymy, parujemy i po zagęszczeniu zakwaszamy rozc. kwasem siarkowym. Osad krystalizujemy z bardzo rozcieńczonego alkoholu.

---

[1]) Ber. **13**,903 (1880); o elektrolitycznem utlenianiu chlorowcowęglowodorów p. Fichter i Adler Helvetica Chim. Acta **9**,279 (1926).

[2]) Ber. **11**,364 (1878).

[3]) Ber. **18**.1761 (1885).

[4]) Michaelis i współp. Ber. **14**,405 (1881); Ann. **293**,277 (1896); **315**,92 (1901); **320**,303 (1902); **321**,233 (1902); La Coste, Ann. **208**,4 (1881).

[5]) O analog. postępowaniu u pochodnych kw. arsanilowego p. Kahn i Benda, Ber. **41**,3859 (1908).

Utlenianie grup metylowych w fenolach daje tylko dobre wyniki po przeprowadzonej eteryfikacji lub esteryfikacji grupy -OH; wykonywa się je nadmanganianem[1]). Stapianie z KOH pozwala również na utlenienie grupy metylowej; m-ksylenol (CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 6) daje w tych warunkach mieszaninę kw. homosalicylowego i oksyizoftalowego[2]).

Utlenianie grupy CH_3 w związkach heterocyklowych.

Utlenianie jedno i dwu alkilopirydyn odbywa się najlepiej działaniem nadmanganianu[3]).

Utleniania α-pikoliny na kwas pikolinowy [Camps, Arch. Pharm. **240**,345 (1902)]

50 g pikoliny utleniamy zapomocą 180 g nadmanganianu rozpuszczonego w 4 1/2 l. wrzącej wody. Przesącz od dwutlenku manganu odparowujemy do małej objętości, zakwaszamy kw. siarkowym i stęż. roztworem siarczanu miedziowego strącamy pikolinian miedziowy.

Alkilochinoliny utleniamy zapomocą kwasu chromowego[4]) w roztworze kw. siarkowego, przyczem CH_3 w pierścieniu benzenowym łatwiej ulegają utlenieniu, niż w pierścieniu pirydynowym. W pierścieniu pirydynowym ulegają grupy CH_3 kolejno utlenieniu w pozycji γ, α, β; stosując wtedy obliczoną ilość kwasu chromowego można u wieloalkilochinolin zatrzymać reakcje na pojedynczych etapach[5]). Nadmanganian utlenia nieraz pierścień benzenowy, dając kwasy pirydynokarbonowe.

Utlenianie chinaldyny na kwas chinaldynowy [v. Miller i Döbner, Ber. 18,1644 (1885)].

10 g chinaldyny rozpuszczamy w rozcieńczonym kw. siarkowym (1 : 5) i ogrzewamy na łaźni wodnej z mieszaniną 4-krotnej

---

1) Por. Oppenheim i Pfaff, Ber. **8**,887 (1875); Königs i Heymann, Ber. **19**,704 (1886).

2) Por. Jacobsen, Ber. **11**,376, 570, 1058, 2052 (1878).

3) Weidel i Herzig, Monatsh. **1**,4 (1880).

4) Jakubowski, Bl. intern. Ac. **1910**,598.

5) Por. Rohde, Ber. **22**,267 (1889); v. Miller, Ber. **23**,2254 (1890).

ilości stężonego kw. siarkowego, 10-krotnej ilości wody i 2—3-krotnej ilości $Cr O_3$. Roztwór przybiera po 4—5 dniach zabarwienie czysto zielone, poczem strącamy chrom amonjakiem, kw. siarkowy wodorotlenkiem barowym, a nadmiar tegoż bezwodnikiem węglowym. Roztwór soli barowej kw. chinaldowego parujemy i rozkładamy kw. siarkowym; wolny kwas chinaldynowy opada po zgęszczeniu w ilości około 2 1/2 g.

Utlenianie CH_3 w innych związkach heterocyklowych odbywa się już to zapomocą $Cr O_3$, już też nadmanganianu.

Utlenianie 1-fenilo-3-metylopirazolu na kwas 1-fenilo-pirazolo-3-karbonowy [Claisen i Roosen, Ann. **278**,277 (1894)].

20 g powyższego związku ogrzewamy na łaźni wodnej z roztworem 8 g wodorotlenku potasowego w 400 cc wody i utleniamy zapomocą powolnego wkraplania roztworu 40 g nadmanganianu w 400 cc wody, wśród ciągłego mieszania cieczy. Nadmanganian zostaje zużyty w przeciągu 5 godz., poczem niezmieniony materjał (około 10 g) odpędzamy parą wodną, sączymy od dwutlenku manganu, zagęszczamy przesącz i strącamy kwasem solnym kwas karbonowy. Krystalizujemy go z wody. P. t. 146°.

Odczepienie grupy metylowej, związanej z azotem i wytworzenie grupy iminowej [—N. CH_3 → —N. CO OH → —NH] wykonano u tropiny działaniem nadmanganianu w roztworze alkalicznym[1]), u skopoliny działaniem nadmanganianu barowego w ilości odpowiadającej 1 atomowi tlenu na cząsteczkę skopoliny[2]): U tropidyny działaniem kw. podchlorawego zastąpiono grupę metylową chlorem (— NCH_3 → — N — Cl), poczem w otrzymanej chloronortropidynie chlorowiec wymieniono na wodór dowolnym czynnikiem redukującym (Zn + wodą, kwaśnym siarczynem), zamieniając ją na nortropidynę[3]).

Utlenianie tropiny na tropigeninę [Willstätter, Ber. **29**,1579 (1896)].

Do roztworu 10 g tropiny i 5 g wodorotlenku potasowego

---

[1]) Merling, Ann. **216**,340 (1883).
[2]) Hess, Merck i Uibrig, Ber. **48**,1890 (1915).
[3]) Willstätter i Iglauer, Ber. **33**,1936 (1900).

w litrze wody wkraplamy powoli roztwór 22,5 g nadmanganianu w litrze wody, utrzymując temperaturę 0^0 i mieszając silnie turbiną. Dziesięć takich roztworów łączymy, sączymy, a przesącz zakwaszamy kw. solnym i parujemy. Pozostałość wytrawiamy alkoholem, poczem alkohol odparowujemy i pozostały chlorowodorek zasady rozpuszczamy w możliwie skąpej ilości wody. Rozczyn ten przenosimy do rozdzielacza, zadajemy takim nadmiarem stałego wodorotlenku potasowego, by część pozostała nierozpuszczona i wyczerpujemy go 30—40 razy używając do tego 1 litra eteru. Roztwór eterowy zagęszczamy do 200 cc i pozostawiamy przez kilka godzin w temp. 0^0. Tropigenina wydziela się krystalicznie, podczas gdy nienaruszona tropina i zanieczyszczenia pozostają w roztworze. Tropigeninę zbieramy i przemywamy bezwodnym eterem, poczem dla zupełnego oczyszczenia strącamy ją bezwodnikiem węglowym z roztworu alkoholowo-eterowego w postaci karbaminianu.

Utlenianie grupy — CH_2OH na — CHO

W pracowni wykonywamy tę reakcję najczęściej działaniem dwuchromianu i kw. siarkowego[1]).

Utlenianie alkoholu etylowego na aldehyd octowy [Liebig, Ann. **14**,133 (1835)].

Do kolby pojemności 1 1/2 litra wlewamy mieszaninę 110 g stęż. kw. siarkowego i 200 cc wody, poczem zamykamy ją korkiem, w którym tkwi wkraplacz i rurka prowadząca do chłodnicy. Ogrzawszy zawartość kolby do wrzenia wlewamy do niej cienkim strumieniem mieszaninę 100 g alkoholu i 200 g dwuchromianu sodowego, rozpuszczonego w 200 cc wody, usunąwszy palnik z pod kolby. Pod wpływem ciepła reakcji wrze ciecz dalej (gdyby przestała wrzeć ogrzać palnikiem!) a przez chłodnicę destyluje aldehyd, który wprowadzamy do oziębionej kolby próżniowej, jednym otworem szczelnie złączonej z chłodnicą zapomocą allongi. Destylat zawiera obok

---

[1]) Porównawcze studja nad utlenianiem alkoholi zapomocą nadmanganianu i kw. chromowego: Lejenne, Compt. rend. **182**,694 (1926).

aldehydu alkohol, wodę i acetal. Na drodze cząstkowej destylacji można oddzielić aldehyd, związać go z amonjakiem na aldehydoamonjak i wydzielić z tego połączenia zapomocą kw. siarkowego. W tym celu destylujemy otrzymaną ciecz przez chłodnicę ustawioną skośnie ku górze i wypełnioną wodą o temperaturze 30^0, a uchodzący aldehyd wprowadzamy do silnie oziębionego eteru. Eterowy roztwór ziębimy zwykłą mieszaniną oziębiającą, nasycamy suchym amonjakiem, a z zebranego związku addycyjnego wydzielamy czysty aldehyd przez ogrzanie z mieszaniną 3 cz. wody i 1$^1/_2$ cz. stężonego kw. siarkowego.

Utlenianie alkoholu amilowego na aldehyd walerjanowy [Bouveault i Rousset, Bull. Soc. Chim. (3) **11**,300 (1894)]. Kolbę pojemności 6—7 l, zawierającą 1 kg alkoholu amilowego, łączymy z chłodnicą i ogrzewamy przez zanurzenie do wrzącej wody. Następnie wprowadzamy do niej wkraplaczem, małemi częściami, roztwór 1100 g dwuchromianu sodowego i 900 g stężonego kw. siarkowego w 2 250 cc wody. Zawartość naczynia poczyna wrzeć, a aldehyd destyluje się w miarę dodawania mieszaniny chromowej. Działanie trwa około godziny, a do odbieralnika przechodzi około 1$^1/_2$ l. cieczy. Oddzielamy warstwę oleistą zawierającą równą ilość alkoholu i aldehydu, suszymy stopionym i sproszkowanym octanem sodowym, poczem poddajemy ją cząstkowej destylacji. Pomiędzy 90^0 a 100^0 destyluje czysty aldehyd, a frakcję 100—110^0 poddajemy ponownej cząstkowej destylacji.

Utlenienie alkoholu na aldehyd można także wykonać zapomocą dwutlenku manganu lub tlenku ołowiowego i kw. siarkowego. Utlenianie zapomocą $Mn(SO_4)_2$ odbywa się jak u grup metylowych (poz. str. 17). Aromatyczne alkohole można prawie ilościowo utlenić na aldehydy działaniem N_2O_4[1]).

Wytwarzanie aldehydów odbywać się może również na drodze utleniania alkoholi tlenem lub powietrzem w obecności katalizatora, albo na drodze odczepienia wodoru, działaniem katalizatora.

---

[1]) Por. utlenienie alkoholu o- lub p-nitrobenzylowego: Cohen, Calvert i Harrison, J. Chem. Soc. **71**,1050 (1897).

Para alkoholu metylowego, zmieszana z tlenem i przeprowadzona nad ogrzanym katalizatorem daje aldehyd mrówkowy; jako katalizator służyć może miedź[1]), węgiel, grafit, siatka Auera[2]), lub wreszcie proszek srebra, osiadły na azbeście[3]). Ze względów energetycznych zaleca Orłow[4]) użycie gąbki Pt, lub Pd przed warstwą miedzi, przy odpowiednio uregulowanej temperaturze i dopływie tlenu[5]).

Utlenianie alkoholu metylowego na aldehyd mrówkowy [Loeb, Journ. Prakt Chem. (2) **33**,324 (1886)]. Prąd powietrza, wytworzony działaniem dobrej pompy wodnej, przepuszczamy przez płuczkę z kw. siarkowym, następnie przez $^1/_2$ litrowe naczynie z alkoholem metylowym, a wreszcie przez rurę szklaną długości 30 cm. Zawiera ona zwój siatki z grubego drutu miedzianego, długości 5 cm i w tem miejscu chroniona jest z zewnątrz osłoną z siatki mosiężnej. Rura ta zwężonym końcem uchodzi do odbieralnika, ku któremu jest lekko pochylona. Odbieralnik stanowi kolba do połowy napełniona wodą. Gdy lekko ogrzejemy miejsce, w którym znajduje się zwój miedzi to po zbliżeniu się prądu powietrza i par alkoholu dostrzeżemy jej żywe żarzenie się. Woda w odbieralniku służy do pochłaniania aldehydu.

Do utleniania wyższych alkoholów tego szeregu lepiej użyć Ag wydzielonego na azbeście działaniem formaliny. W temp. 230—300^0 reakcja jest tak żywa, że katalizator rozżarza się do czerwoności. Jest korzystną rzeczą użyć niedomiaru tlenu, a przetwór otrzymany poddać utlenieniu resztą O. Poniżej uwidoczniono w nawiasie temperaturę reakcji i wydajność aldehydu, otrzymanego w opisany sposób z pojedyńczych alkoholi[6]). Alkohol metylowy (360—400^0, 62%) etylowy

---

[1]) Journ. Prakt. Chem. (2) **33**,323 (1886); Ber. **20**,144 (1887),

[2]) Proc. Roy. Soc. **21**,296 (1905).

[3]) Moureu i Mignonac, Compt. rend. **170**,258 (1920).

[4]) Journ. russ. Chem. phys. Soc. **39**,1033, 1414; **40**,203, 796; Chem. Zentr. **1908** I, 1155; II, 1499.

[5]) Delaby, Compt. rend. **182**,140 (1926) otrzymuje akroleinę, przepuszczając tlen przez alkohol allilowy, zmieszany z czernią palladową i ogrzany do 85°.

[6]) Moureu i Mignonac l. c.

(340—380°, 89%), n-butylowy (330—350°, 93%). Alkohol benzylowy, cynamonowy i fenilo-octowy utleniano tą metodą pod zmniejszonem ciśnieniem zapomocą 80—90% teoretycznej ilości tlenu; z pierwszych dwóch otrzymano 80—90%, z fenilooctowego 70—80% aldehydu.

Na drodze katalitycznej dehydrogenacji przy pomocy miedzi można otrzymać aldehyd octowy, jako też aldehydy wyższe[1]), jednakowoż z wzrastającym ciężarem cząsteczkowym wzmaga się rozkład wytworzonych aldehydów na węglowodór i CO. Dogodny przyrząd nadający się do celów laboratoryjnych, podał Bouveault[2]).

Rura szklana lub miedziana, długości około 80 cm, a szerokości 25—30 mm o jednym końcu, zwężonym do szerokości 10 mm jest wypełniona zwojami siatki miedzianej, mieszczącemi świeżo strącony, wilgotny wodorotlenek miedziowy. Cieńszy jej koniec umieszczamy w korku kolby, zawierającej alkohol, poczem ogrzewamy rurę prądem elektrycznym, w którym to celu owinięta jest drutem niklowym (gdy rura jest miedziana, to drut obwijamy na osłonie azbestowej). Ogrzewanie odbywać się musi w strumieniu wodoru; redukcja odbywa się powoli w 300° i trwa około 8 godzin. Pary alkoholu, mającego ulec dehydrogenizacji, przechodzą przez rurę i wchodzą do kolumny rektyfikacyjnej: aldehyd uchodzi z niej do chłodnicy i odbieralnika, a mniej lotny alkohol spływa z powrotem do kolby. W ciągu dnia można otrzymać około 500 g aldehydu. Po przerwaniu reakcji studzimy przyrząd w strumieniu wodoru dla zapobieżenia utlenieniu.

O utlenieniu alkoholu benzylowego w obecności kilku katalizatorów por. Ber. **54**,1092. O utlenieniu alkoholu etylowego w obecności pięciotlenku wanadu p. rozdział — CH_2OH → COOH.

Utlenianie amin — $CH_2.NH_2$ na aldehydy. Pod działaniem tlenu w obecności proszku miedzi utleniają się aminy powyższej budowy na aldehydy już w pokojowej tem-

---

[1]) Sabatier i Senderens, Compt. rend. **136**,738, 921,983 (1903); wykład w Niem. Tow. Chem., Ber. **44**,1984 (1911) por, Sabatier, La catalyse en Chimie organique Paryż 1913.

[2]) Bull. Soc. Chim. (4) **3**,118 (1908).

peraturze[1]). Reakcja ta nie ma znaczenia preparatywnego. Związki, zawierające ugrupowanie — CH_2 — NH —, (jak np. benzyloanilina), tworzą pod działaniem nadmanganianu w roztworze acetonowym połączenia o ugrupowaniu — CH_2 : N — (np. benzylidenowe), które przy gotowaniu z kwasami dają aldehydy[2]).

Otrzymywanie aldehydu o-nitrobenzoesowego.

Do 23 cz. o-nitrobenzyloaniliny w roztworze acetonowym wkraplamy w temp. 10° nasycony acetonowy roztwór 12,5 cz. nadmanganianu, mieszając ustawicznie. Sączymy, odpędzamy aceton i rozkładamy zw. benzylidenowy zapomocą 15 cz. stęż. kwasu solnego; aldehyd o-nitrobenzoesowy wydziela się krystalicznie.

Aldehydy aromatyczne otrzymujemy często w ten sposób, że grupę — CH_3 zamieniamy na — CH_2 Cl, a związek chlorowcowy utleniamy przez gotowanie z azotanem ołowiawym lub miedziowym[3]) (por. str. 14).

Zamiana chlorku benzylowego na aldehyd benzoesowy (Grimaux i Lauth Bull. soc. chim. (2) 7,106 (1867). Gotując przez godzinę pod chłodnicą zwrotną 10 g chlorku benzylowego z roztworem 14 g azotanu ołowiawego w 100 cc wody otrzymujemy przetwór, który wyczerpujemy eterem. Z roztworu eterowego otrzymujemy 11 g związku siarczynowego = 6,1 g aldehydu (teor. 8,4 g).

Alkohole drugorzędnych zasad heterocyklowych dają pod działaniem aldehydu mrówkowego i kwasu solnego aldehydy zasad metylowanych przy azocie[4]). Reakcja zachodzi w następujący sposób:

---

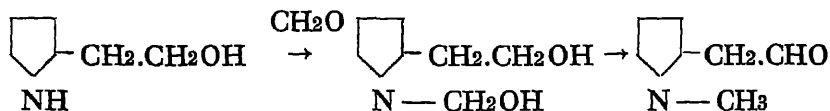
[1]) Traube i Schönewald, Ber. **39**,178 (1906); Goldschmidt i Voeth, Ann. **435**,265 (1923) utleniają benzylaminę na aldehyd w 0° działaniem nadmanganianu w acetonie.

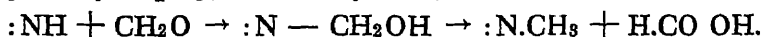
[2]) Pat. niem. nr. 91503 (1896); 92684 i 93539 (1897); Auwers i Freese, Ber. **58**,1371 (1925) używają nadmanganianu w ilości o 50% większej od teoretycznej wytworzony zaś anil zmydlają kwasem solnym przez 15 minut na łaźni wodnej. O rozkładzie zasad Schiffa zapomocą chlorku rtęciowego p. G. Sachs, Monatsh. f. Chem. **46**,137 (1926).

[3]) Canizzaro, Ann. **88**,180 (1853); O wytwarzaniu ald. kuminowego p. Errera, Gazz. Chim. ital. **14**,278 (1885).

[4]) Hess, Merck i Uibrig, Ber. **48**.1886 (1915).

$$\text{(pirolidyna)}-CH_2.CH_2OH \xrightarrow{CH_2O} \text{(pirolidyna)}-CH_2.CH_2OH \rightarrow \text{(pirolidyna)}-CH_2.CHO$$

NH — N — CH_2OH — N — CH_3

analogicznie do metylowania amin aldehydem mrówkowym[1]), przy którym przyjąć musimy stadja

$$:NH + CH_2O \rightarrow :N - CH_2OH \rightarrow :N.CH_3 + H.CO\,OH.$$

Przykład[1]): 10 g 1 — (α-pirrolidylo) — etanolu — 2, w roztworze bardzo słabego kw. solnego, ogrzewamy przez 4 godziny do temp. 120—125⁰ z aldehydem mrówkowym, użytym w ilości nieco większej od obliczonej. Po zalkalizowaniu przetworu, wyczerpujemy go eterem, roztwór eterowy suszymy potaszem i po odpędzeniu eteru, destylujemy w 82—84⁰ pod ciśn. 19 mm (temp. łaźni 105—120⁰).

Na tej samej zasadzie opiera się utlenianie chlorowcowęglowodorów na aldehydy, działaniem sześciometyleno-czteroaminy, która rozpada się na amonjak i aldehyd mrówkowy.

Zamiana bromku ksylilu na aldehyd toluilowy — [Fabr. de Laire pat. niem. 268786 (1914)] 18,8 cz. jednobromku ksylilu gotujemy przez dłuższy czas pod chłodnicą zwrotną z roztworem 14 cz. urotropiny w rozcieńczonym alkoholu. Po oddestylowaniu alkoholu odpędzamy aldehyd toluilowy parą wodną i wiążemy go nasyconym rozczynem kwaśnego siarczynu sodowego. Wydajność 8—9 cz.

Utlenianie grupy — CH_2OH — na CHO w alkoholach wielowodorotlenowych odbywa się zapomocą takich czynników utleniających[2]) jak rozcieńczonego kw. azotowego, bromu w roztworze sody, lub

[1]) Eschweiler, Ber. **38**,880 (1905); o ujemnym wyniku u izopelletieryny p. Ber. **52**,1000 (1919).

[2]) E. Fischer i Tafel, Ber. **20**,1089, 3384 (1887); **21**,2634 (1888); **22**,106 (1889); Grimaux Compt. rend. **104**,1276 (1887); Stone i Mc Coy, J. Am. Chem. Soc. **15**,656 (1893); Harries Ber. **36**,1936 (1903); Tarugi, Gazz. chim. **36**, I 343 (1906). O utlenianiu w świetle: Ciamician i Silber Atti d. Ac. dei L. [5] **10**, I, 93 (1901); Neuberg, Biochem. Z. **13**,316 (1908).

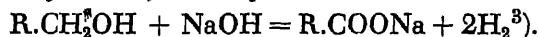
zapomocą wody utlenionej w obecności soli żelazawej. Ten ostatni sposób[1]) ma najrozleglejsze zastosowanie i posłużył między innemi do utlenienia glikolu na aldehyd glikolowy, mannitu na mannozę, erytrytu na erytrozę.

Utlenianie mannitu na mannozę [Fischer i Hirschberg, Ber. **22**,365 (1889)]. 3 kg mannitu, 20 l. wody i 10 l. kw. azotowego o C. wł. 1,41 ogrzewamy do 40—45°; reakcja zachodzi po 4—5 godzinach. Co 20 minut pobieramy próbki, zobojętniamy je i badamy octanem fenilohydrazyny, czy zaczyna się wydzielać trudno rozpuszczalny fenilohydrazon. Gdy to nastąpi, ochładzamy roztwór do 25°, alkalizujemy słabo sodą, zakwaszamy kw. octowym i strącamy mannozę w postaci fenilohydrazonu.

Utlenianie gliceryny na aldehyd glicerynowy[2]). Roztwór wodny gliceryny zadajemy równocząsteczkową ilością wody utlenionej w postaci 3°/o roztworu i drobną ilością siarczanu żelazawego. Następuje żywa reakcja, dająca aldehyd, lekko zanieczyszczony dwuoksyacetonem.

UTLENIANIE GRUPY CH_2OH NA COOH

Pary niższych alkoholi tłuszczowych, zmieszane z tlenem i przeprowadzane nad rozgrzanemi katalizatorami (Cu, C i t. p.), utleniają się na kwas; wydajność tej reakcji jest skąpa. Wyższe alkohole, ogrzewane z wapnem sodowanem, dość łatwo wytwarzają kwasy:

$$R.CH_2OH + NaOH = R.COONa + 2H_2$$ [3]).

Para alkoholu etylowego, zmieszana z powietrzem, utlenia się działaniem pięciotlenku wanadu na aldehyd i kw. octowy[4]).

Najczęściej stosowanym czynnikiem jest nadmanganian.

Utlenianie alkoholu izobutylowego na kwas izomasłowy [Fournier, Bull. soc. chim. (4) 5,920 (1909), tamże inne analog. reakcje].

---

[1]) Fenton Jackson, Chem. News **78**,187 (1898).
[2]) (Patrz dopisek 2, str. 24).
[3]) Dumas i Stas, Ann. **35**,129 (1840).
[4]) Naumann i współpr. Journ. prakt. Chem. (2), **75**,146 (1907).

Mieszaninę 100 g alkoholu izobutylowego, 30 g sody i 300 g wody, rozdzieloną na kilka naczyń, zadajemy w ciągu 3—4 minut roztworem 280 g $KMnO_4$ w $5^1/_2$ l wody. Roztwór alkoholu utrzymujemy od początku w temp. 4^0 c poczem, w jakiś czas po dodaniu nadmanganianu, podnosimy zwolna temp. tak, by w ciągu kilku godzin zrównała się z pokojową. Następnie sączymy, przemywając osad wodą, przesącze zagęszczamy na łaźni wodnej do 300 cc i, zakwasiwszy je kwasem siarkowym, wyczerpujemy kilkakrotnie eterem. Wyciąg eterowy suszymy bezwodnym siarczanem sodowymi destylujemy. Kwas izomasłowy destyluje w temp. 152–155^0.

O ile kw. chromowy utlenia alkohole szeregu benzenowego na aldehydy, a do utleniania na kwasy używamy nadmanganianu, o tyle alkohole pirydynowe można utleniać na kw. za pomocą kw. chromowego[1]).

Utlenianie alkinu α—pipekolilowego na kwas α—piperydylooctowy [Königs i Happe, Ber. 35,1348 (1902)].

5 g powyższego alkinu $C_5H_{10}N$ $(CH_2.CH_2OH)$ ogrzewamy na łaźni wodnej z nadmiarem 5% roztworu kw. chromowego w rozc. kw. siarkowym. Po ukończonej reakcji redukujemy nadmiar kw. chromowego zapomocą SO_2 i gotujemy przez krótki czas z nadmiarem wody barytowej. Po strąceniu nadmiaru wodorotlenku bezwodnikiem węglowym parujemy przesącz do sucha, wytrawiamy bezwodnym alkoholem kw. piperydylo-octowyi strącamy go eterem.

Utlenianie alkoholi wielowodorotlenowych na przetwór jednorodny nastręcza poważniejsze trudności; jako przykład niech służy glikol etylenowy, który pod działaniem kw. azotowego tworzy cały szereg związków. Glicerynę możemy utlenić na kw. glicerynowy tlenkiem rtęciowym w obecności $Ba(OH)_2$ lub kwasem azotowym.

---

[1]) Por. H. Jahn, Ber, **59**,722 (1926).

Utlenianie gliceryny na kwas glicerynowy

I. Roztwór wodny gliceryny ogrzewamy do wrzenia z nadmiarem wody barytowej i dodajemy tak długo tlenku rtęciowego, jak długo jeszcze ulega redukcji. Następnie sączymy, strącamy zapomocą CO_2 i odparowany przesącz wytrawiamy bezwodnym alkoholem dla uwolnienia go od gliceryny. Pozostałość rozkładamy obliczoną ilością kw. siarkowego, otrzymując roztwór czystego kw. glicerynowego w 45% wydajności. [Börnstein, Ber. 18,3357 (1885)].

II. Do 100 g 90%-wej gliceryny, znajdującej się w kolbie erlenmajerowskiej o pojemności 2 ltr. wlewamy 160 cc kw., sporządzonego przez zmieszanie 1 obj. kw. azotowego o c. wł. 1,39 z 0,736 obj. wody. Naczynie, w którem odbywa się reakcja, wstawiamy do parownicy, zawierającej 1 l. wody. Po 12 godzinach dodajemy 5 cc dymiącego kw. azotowego (c. wł. 1,51). Wyraźna reakcja następuje po dalszych 36—48 godzinach, a kończy się po 9 do 10 dniach. Nie rozcieńczając wodą, zobojętniamy wtedy węglanem wapniowym, dodawanym małemi częściami, wystrzegając się użycia poważniejszego nadmiaru tego związku, poczem ogrzewamy do wrzenia przez 15 minut. Ciecz zlewamy ostrożnie do parownicy, ogrzanej na łaźni wodnej, tak by nie zabrać drobnego osadu zanieczyszczeń. Ze stygnącego roztworu wydziela się rychło glicerynian wapniowy, a ilość jego zwiększa się pod wpływem mieszania. Po 24 godzinach zbieramy go, przemywamy alkoholem 30%, 50% i 85%, poczem suszymy na powietrzu. Wydajność dwuwodnej soli wapniowej wynosi 40,5 g [Kiliani, Ber. **54**,465 (1921)].

Utlenienie zarówno grupy — CH_2OH, jak CHO w aldozach na grupy — COOH odbywa się działaniem kw. azotowego.

Utlenianie glukozy na kwas cukrowy [Fischer, Preparatyka]. 50 g bezwodnej glukozy ogrzewamy w parownicy na łaźni wodnej z 7-krotną ilością kw. azotowego o c. wt. 1,15 i mieszając ustawicznie parujemy do gęstości syropu. Pozostałość rozpuszczamy w małej ilości wody i zagęszczamy ponownie, przerywając to po-

stępowanie natychmiast o ileby przetwór począł brunatnieć. Pozostały syrop rozpuszczamy w 150 g wody, zobojętniamy stęż. roztw. węglanu potasowego, dodajemy 25 cc 50% kw. octowego i zagęszczamy do 80 cc. Po pewnym czasie zwłaszcza pod wpływem tarcia krystalizuje cukrzan potasowy. Zbieramy go, przemywamy skąpą ilością wody i krystalizujemy z gorącej wody przy użyciu węgla kostnego.

Utlenianie grupy CHO na COOH

Wiele aldehydów, zarówno tłuszczowych, jak aromatycznych, ulega utlenieniu na kwasy już przez zetknięcie się z powietrzem. Szybciej przebiega ten proces pod działaniem alkalicznego roztworu 30% wody utlenionej, lub amonjakalnego roztworu azotanu srebrowego.[1])

Szereg patentów podaje sposób utleniania aldehydu octowego działaniem powietrza, w obecności katalizatora, który tworzy mieszanina octanu niklu, związków żelaza i soli kwasów organicznych[2]) lub też działaniem tlenu pod ciśnieniem 3 atm. w temp. 30—80° i w obecności tlenku cerowego, octanu miedzi lub manganu jako katalizatora.[3])

Jako czynnik utleniający dla aldehydów alifatycznych i aromatycznych służyć może rozcieńczony kwas azotowy, który zazwyczaj nie utlenia dalszych podstawników, w przeciwieństwie do kw. chromowego. Często dogodniejszy jest nadmanganian. Tak np. reakcja enantolu z kw. azotowym przebiega nieregularnie[4]) gładko zaś przebiega z nadmanganianem; aldehydy nitrowane, zachowujące się dość odpornie wobec kw. azotowego)[5], łatwo utleniają się działaniem nadmanganianu.

---

[1]) Tollens Ber. **14**,1950 (1881).

[2]) Pat. niem. 294724 i 296282 (1917); 305997 (1918).

[3]) Pat. niem. 286400 (1917).

[4]) Kraft. Ber. **15**,1717 (1882) O przetworach ubocznych, powstających przy utlenianiu aldehydów kw. azotowym p. Ponzio, Journ. pr. Chr. (2) **53**,431 (1896).

[5]) por. Fischer, Ber. **14**,2525 (1881) Friedländer, Ber. **14**,2801 (1881).

Utlenianie enantolu na kwas heptylowy — [Fournier, Bull. soc. chim. (4) **5**,920 (1909)]. Do mieszaniny 38 g enantolu i 380 cc wody, ziębionej wodą, wlewamy w ciągu kilku minut złączone roztwory 38 g nadmanganianu w 1200 cc wody i 5 g wodorotlenku sodowego w 100 cc wody, przyczem silnie mieszamy. Po kilku godzinach sączymy, przemywając osad wodą, a złączone przesącze zobojętniamy sodą, zagęszczamy do 150 cc i, zakwasiwszy kw. siarkowym, wyczerpujemy eterem. Po wysuszeniu eterowego roztworu bezwodnym siarczanem sodowym, odpędzamy eter, a następnie destylujemy kw. heptylowy w 114—115^0 (13 mm).

Nadmanganian oddaje również cenne usługi przy utlenianiu alehydów heterocyklowych [1]).

Utlenianie furfurolu na kwas pirośluzowy — [Volhard, Ann. **261**,379 (1891)].

9,6 g furfurolu zadajemy roztworem 26 g wodorotlenku potasowego w 400 cc wody i utrzymując temp. poniżej 20^0 wkraplamy rozczyn 10,5 g nadmanganianu w 400 cc wody. Po dodaniu całej ilości nadmanganianu zagotowujemy, sączymy i przemywamy osad wrzącą wodą. Przesącz zobojętniamy dokładnie i zagęszczamy do małej objętości, przyczem lekko ciemnieje; następnie zakwaszamy kw. solnym i wyczerpujemy eterem. Po odpędzeniu eteru otrzymujemy surowy kw. pirośluzowy, który oczyszczamy na drodze sublimacji pod zmniejszonem ciśnieniem (temp. 130—140^0, 50—60 mm).

Aldehydoalkohole utleniamy na alkoholokwasy działaniem kw. azotowego (ketozy nie ulegają zmianie) lub, mniej dogodnie, bromu i sody [2]), albo tlenku rtęciowego [3]).

Utlenianie glukozy na kwas glukuronowy — [Kiliani, Ber. **54**,460 (1921)]. Do 100 g d-glukozy dodajemy 80 cc kw. azotowego o c. wł. 1,2 w szerokiem naczyniu, wstawionem do 600 cc wody. Mieszaninę powyższą rozcieńczamy po 14 dniach wodą do objętości 250 cc i zobo-

[1]) por. Bamberger, Ber. **33**,541 (1900). O utlenianiu zapomocą tlenku srebrowego p. Ber. **53**,1020 (1920).

[2]) Kiliani, Ann. **205**,182 (1880).

[3]) Heffter, Ber. **22**,1049 (1889).

jętniamy ją zapomocą węglanu wapniowego, dodawanego częściami, w ciągu 2—3 dni. Zbieramy wydzielony glukuronian wapniowy i uwalniamy go od węglanu wapniowego zapomocą $2^{1}/_{2}$ godzinnego wytrawiania 5-krotną ilością zimnego 10% kwasu octowego. Następnie krystalizujemy go z 40 części gorącej wody, uważając, by gotowanie nie trwało dłużej niż 10 minut; w tych warunkach rozpuszcza się przeważnie część surowego przetworu.

N i e n a s y c o n e   a l d e h y d y, zbyt wrażliwe na działanie innych czynników utleniających, zamieniamy na kwasy działaniem alkalicznego roztworu soli srebrowej[1]). Do sporządzenia tego ostatniego możemy zastosować przepis, podany na str. 8. Możemy jednak tę samą reakcję wykonać zapomocą tlenku srebrowego, wydzielonego z soli. D é l e p i n e i B o n n e t[2]) podają przepis następujący:

Do wodnego roztworu aldehydu (o ile potrzeba zachodzi, zadanego alkoholem) dodajemy roztworu azotanu srebrowego, a następnie, w odstępach 5—10 minut, w ciągu 2 godzin, dodajemy na zimno, wśród ustawicznego mieszania, zasady $\frac{n}{2}$ do $\frac{n}{3}$, w ilości, potrzebnej do wydzielenia tlenku srebrowego i zobojętnienia wytworzonego kwasu organicznego. Zasadą może być NaOH, KOH lecz najkorzystniej jest brać $Ba(OH)_2$. Mieszaninę powyższą pozostawiamy w spokoju przez 12 godzin, poczem sączymy i przemywamy wydzielony metal, a przez przesącz przepuszczamy CO_2 dla zobojętnienia nadmiaru zasady. W ten sposób zyskujemy roztwór, z którego można wyodrębnić wytworzony kwas. Zazwyczaj używamy nadmiaru azotanu srebrowego (nadmiaru $^{1}/_{10}$—1 mola) i odpowiedniego nadmiaru zasady. Niektóre aldehydy (n. p. benzoesowy) wymagąją tego, by przy powyższem postępowaniu pierwsze części zasady były szybciej dodawane, niż następne. Szybkość reakcji oceniamy

---

[1]) O zamianie na kwas na drodze wytworzenia oksymu, odwodnienia go na nitryl i zmydlenia por. Compt. rend. **116**,883 (1893) i Ber. **26**,2717 (1893).

[2]) Compt. rend. **149**,39 (1909).

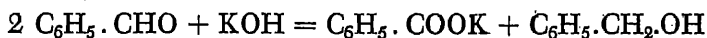
według postępu redukcji (czernienia) tlenku srebra. Postępowania to oszczędza sporządzania tlenku srebra (por. następny przykład).

Utlenianie akroleiny na kwas akrylowy — [Claus, Ann. 2 Supl., 123 (1862)]. Roztwór akroleiny w potrójnej objętości wody wlewamy do wodnej zawiesiny tlenku srebra, poczem zagotowujemy do wrzenia. Roztwór kwasu akrylowego zobojętniamy sodą, odparowujemy, a zebraną sól sodową rozkładamy obliczoną ilością kwasu siarkowego. Otrzymany kwas akrylowy oczyszczamy na drodze destylacji.

Fenoloaldehydy utleniamy na kwasy fenolokarbonowe przez stopienie z KOH; inne metody dają wyniki znacznie gorsze[1]).

Utlenianie kwasu aldehydo-oksybenzoesowego na kwas fenolodwukarbonowy — (Tiemann i Reimer l. c.) 10—15 części KOH, zwilżonych małą ilością wody, stapiamy i dodawszy 1 cz. aldehydooksykwasu, mieszamy, nie obniżając temperatury. Po 6—8 minutach przerywamy reakcję, oziębiamy prażonkę, rozpuszczamy ją w małej ilości wody i strącamy kwasem solnym kwas fenolodwukarbonowy.

Reakcja Canizzara[2]) polega na działaniu silnego ługu potasowego na aldehydy aromatyczne[3]) i niektóre tłuszczowe, przyczem jedna cząsteczka ulega utlenieniu na kwas, druga zaś redukcji na alkohol:

$$2\ C_6H_5.CHO + KOH = C_6H_5.COOK + C_6H_5.CH_2.OH$$

Przykład. 20 g aldehydu benzoesowego wstrząsamy z roztworem 18 g wodorotlenku potasowego w 12 cz. wody aż do powstania trwałej emulsji, poczem pozostawiamy ją przez 15—20 godzin. Następnie rozcieńczamy wodą, wyczerpujemy eterem alkohol benzylowy, a z alkalicznego roztworu strącamy kwas benzoesowy kwasem mineralnym.

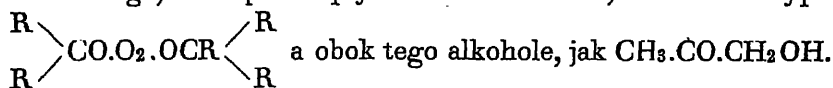
---

1) Tiemann i Reimer, Ber. 10,1570, 2210 (1877).
2) Ann. 88,129 (1853), obszerniej w Il nuovo Cimento 1,84.
3) O opornem zachowaniu się fenoloaldehydów p. Ber. 19,2375 (1886), Chem. Zentr. 1902 I 1212.

Reakcji tej ulegają nawet aldehydy o bardziej złożonej budowie jak furfurol i hydrastynina[1]) lub aldehydokwasy, jak kwas opianowy[2]). W szeregu tłuszczowym ulega tej reakcji aldehyd mrówkowy, oraz te aldehydy, których grupa CHO złączona jest z węglem, nie związanym bezpośrednio z wodorem[3]). Ale i w innych wypadkach zachodzi niekiedy ta reakcja: tak n. p. glioksal daje ilościowy kwas glikolowy[4]), a aldehyd izomasłowy wytwarza kwas izomasłowy i alkohol izobutylowy[5]).

O utlenianiu dwualdehydów aromatycznych na aldehydokwasy działaniem bromu p. Ber. **45**,1584 (1912).

Utlenianie grupy CH_2 na CHOH.

Ketony alifatyczne, zawierające grupę CO, związaną z CH_2 lub CH_3, dają pod wpływem dwutlenku wodoru i kwasu siarkowego, lub pod wpływem kwasu Cara, nadtlenek typu $R_2\!>\!CO.O_2.OCR\!<\!R_2$ a obok tego alkohole, jak $CH_3.CO.CH_2OH$. $.C_2H_5.CO.CHOH.CH_3$; n. p. keton metylowo-etylowy tworzy hydracetyloaceton $CH_3.CO.CHOH.CH_3$. Acetofenon nie tworzy nadtlenku, lecz daje oksyacetofenon $C_6H_5.CO.CH_2OH$ obok kw. benzoesowego. Dwuketony aromatyczne ulegają rozszczepieniu[6]).

Dla zamiany CH_2 na CHOH stoją dwie drogi otworem. Jedna polega na utlenianiu na CO i redukcji ketonu na karbinol, druga na wprowadzeniu chlorowca i wymienieniu go na grupę wodorotlenową.

Poniżej podajemy przykład bezpośredniego utleniania zapomocą tlenku ołowiowego[7]). Analogiczną reakcję można niekiedy wykonać zapomocą N_2O_4; wydajność jednak jest nikła[8]).

---

[1]) Freund i Will, Ber. **20**,2400 (1887).
[2]) Beeket i Wright, J. **1876**,806.
[3]) Franke Monatsh. **21**,1122 (1900); Lieben, tamże **22**,302, 308 (1901); Euler, Ber. **38**,2551 (1905); **39**,36 (1906). Auerbach, Ber. **38**,2833 (1905); Neustädter, Ann. **351**,295 (1907).
[4]) Debus, Ann. **102**,26 (1857).
[5]) Lederer, Monatsh. **22**,536 (1901).
[6]) Pastureau, Bull. soc. chim. (4) **5**.227 (1909).
[7]) Por. Marquis, Compt. rend. **182**.1227 (1925).
[8]) Genvress, Compt. rend.. **130**,918 (1899); **132**,414 (1901).

Utlenianie czterometylodwuamino-dwufenilometanu na odpowiedni hydrol [Möhlau i Heinze, Ber. **35**,359 (1902)]. 20 g powyższego związku dwufenilometanowego rozpuszczamy w takiej ilości miernie rozcieńczonego kwasu solnego, która zawiera 5,7 g HCl (2 mole), rozcieńczamy zapomocą 1600 cc wody i dodajemy 9,4 g (2 mole) kw. octowego. Następnie oziębiamy ten roztwór do 0^0 i mieszając dodajemy tlenku ołowiowego, utartego wodą na ciasto, w ilości odpowiadającej 18,8 g czystego PbO_2. Po 5 minutach dodajemy roztworu 26 g Na_2SO_4 w 120 cc wody, sączymy i przesącz zadajemy ługiem sodowym. Strąca się hydrol w postaci krystalicznej, lub w postaci oleju, krzepnącego po krótkim czasie. Zbieramy go i suszymy na niepolewanej glinie. Wydajność: 20 g = 94% teor. W zimnym eterze rozpuszcza się mniejwięcej dziesiąta część otrzymanego przetworu i krystalizuje się przy odparowaniu na ciało o p. t. 96—98^0. Resztę stanowi bezwodnik hydrolu, który zamienia się na hydrol pod wpływem ogrzania z kwasami mineralnemi, lub z kwasem octowym.

Utlenianie grupy CH_2 na CO.

Węglowodory tłuszczowo-aromatyczne, o dłuższym łańcuchu, tworzą pod wpływem reakcji Etarda przeważnie ketony, przyczem aldehydy powstają jako przetwór uboczny[1]),

Dwufenilometan utleniamy na benzofenon zapomocą mieszaniny chromowej. Homologi dwufenilometanu tworzą w analogicznych warunkach kwasy benzofenonokarbonowe, pod wpływem zaś rozcieńczonego kwasu azotowego tworzą mieszaniny: n. p. z benzylotoluenu powstaje kwas benzylobenzoesowy obok ketonu fenilotoilowego.[2]) Kamfora, utleniana kw. chromowym, tworzy dwuketokamfan[3]).

Utlenianie fluorenu na fluorenon [Gräbe i Rateanu, Ann. **279**,258 (1894)] 100 g fluorenu roz-

[1]) Por. Miller i Rohde, Ber. **33**,1070 (1900).
[2]) Zincke, Ann. **161**,106 (1872).
[3]) Bredt, J. prakt. Chem. [2] **106**,336 (1923).

puszczamy pod chłodnicą zwrotną w 375 g kw. octowego i po ostygnięciu dodajemy 300 g dwuchromianu sodowego, oraz 17 g kw. siarkowego (Fanto Monatsh. 19,584). Po uspokojeniu się reakcji, żywo przebiegającej, ogrzewamy jeszcze przez 3 godziny, poczem przetwór wlewamy do wody, powstały osad zbieramy, przemywamy wodą, suszymy i oczyszczamy na drodze destylacji.

Utlenianie 2-nitrofluorenu na 2-nitrofluorenon [Diels i Staehlin, Ber. **34**,1759 (1901)]. Do 30 g miałko utartego nitrofluorenu i 300 cc kw. octowego dodajemy 102 g zmielonego dwuchromianu sodowego, poczem ogrzewamy do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Ciecz, zrazu brunatna, poczyna wydzielać żółte igiełki; po godzinie przerywamy ogrzewanie, a przetwór, wydzielony po ostygnięciu, przemywamy wodą P. t. 222^0.

Z metod, doprawadzających na drodze pośredniej do zamiany grupy CH_2 na CO, należy wymienić bromowanie, które — n. p. u antranoli — wytwarza pochodne dwubromowe, łatwo dające ketony[1], oraz działanie kw. azotawego (azotynu amilowego) na „kwaśne" grupy metylenowe, sąsiadujące z karbonilem, przyczem tworzą się oksymy, Z tych ostatnich, podobnie jak z przetworów kondensacji z nitrozodwumetyloaniliną, łatwo można otrzymać odnośny związek ketonowy. Por. rozdział o aldehydach i ketonach.

Jak aminy o budowie — CH_2NH_2 dają na drodze utlenienia aldehydy (p. str. 23), tak znów aminy wzoru $(R)_2:CH.NH_2$, wytwarzają ketony. 2-oksindolu nie możemy bezpośrednio utlenić na izatynę: postępujemy tedy w ten sposób, że jego oksym redukujemy na aminę, a tę utleniamy na izatynę za pomocą chlorku żelazowego, kw. azotowego, lub chlorku miedziowego.[2]) 3-Amino-2-feniloindol utlenia się działaniem tlenku ołowiowego na iminę, a ta pod wpływem stęż. kw. solnego tworzy 3-okso-2-feniloindoleninę (α-fenilo-indolan)[3]).

[1]) Ber. **20**,2436 (1887); **44**,1083 (1911).
[2]) Bayer, Ber. **11**,1228 (1878).
[3]) Angeli i współpr. Atti Ac. Lincei [5] **13**. I, 125 (1904); **15**, II, 765 (1906); **17**, I, 701 (1908) Pfeiffer, Ber. **45**,1819; Kalb i Bayer, Ber. **45**,2150 (1912).

Utlenianie kwasu aminomalonowego na kw. mezoksalowy (Baeyer, Ann. 131,298 (1864)]. Do zimnego, wodnego roztworu aminokwasu i jodku potasowego dodajemy tak długo jodu, jak długo się odbarwia. Z roztworu strącamy zapomocą octanu barowego sól barową kw. mezoksalowego.

Utlenianie grupy CHOH na CO

Reakcję powyższą można wykonać różnemi czynnikami, zależnie od budowy związków.

Utlenianie benzohydrolu na benzofenon [Linnemann, Ann. 133,6]. Benzohydrol, gotowany przez dłuższy czas z rozcieńczonym kwasem chromowym, tworzy benzofenon, zbierający się na powierzchni jako ciecz oleista.

Utlenianie mentolu na menton [Beckmann, Ann. 250,325 (1889)]. Do roztworu 60 g dwuchromianu (1 mol) i 50 g kw. siarkowego ($2^1/_2$ mola) w 300 g wody, mającego temperaturę 30^0, dodajemy naraz 45 g mentolu. Podnosimy temperaturę do 55^0, przyczem szczerniały przetwór zmienia barwę brunatną i wydziela l-menton. Wyczerpujemy go eterem, przemywamy rozcieńczonym ługiem sodowym i, po odpędzeniu eteru, destylujemy w strumieniu pary wodnej. Niedomiar kw. uzasadniony jest łatwą inwersją l-mentonu.

Utlenianie borneolu i izoborneolu na kamforę zapomocą kw. chromowego lub nadmanganianu idzie opornie[1]), natomiast woda chlorowa, lub kw. azotowy, daje kamforę w prawie teoretycznej wydajności.

Utlenianie (izo)-borneolu na kamforę [Pat. niem. 177290, 177291, 179738 (1906) 182300 (1907)].

I. Roztwór 154 g (izo) borneolu w równej ilości benzenu wytrząsamy z roztworem 71 g chloru w 9 litrach wody, poczem odpędzamy benzen.

---

[1]) Majewski, Rozpr. dokt. Lipsk 1898; por. Bertram i Walbaum, J. prakt. Chem. (2) 49,1(1894); Semmler; Ber. 33,3430(1900).

II. Do (izo) borneolu wprowadzamy N_2O_3 aż do wytworzenia błękitno-zielonej cieczy, która parując w temp., nieprzekraczającej 70^0 pozostawia kamforę w 95% wydajności.

Alkohole drugorzędne mogą się dehydrogenować na ketony pod działaniem katalitycznem miedzi. Tak n. p. przepuszczając pary borneolu nad miedzią ogrzaną, otrzymano[1]) w poważnej wydajności kamforę, a z cykloheksanolu około 36% cykloheksanonu[2]). Utlenianie, działaniem tlenu w obecności srebra, daje równie dobre wyniki, jak u alkoholi pierwszorzędnych (por. str. 26). O zamianie alkoholi drugorzędnych na ketony, działaniem aldehydu mrówkowego w obecności zasad, jak piperydyny, p. str. 29. O elektrolitycznem utlenianiu cykloheksanolu na cykloheksanon p. Ber. **47**,2016 (1914). O skuteczności działania octanu rtęciowego na alkohole nienasycone świadczy następujący przykład:

Utlenianie 1, 5, 5-trójmetylo-Δ_6-cykloheksenolu-2 na trójmetylocykloheksenon [Bougault, Compt. rend. **150**,534 (1910)]. Do roztworu 1 mola octanu rtęciowego w kw. octowym, ogrzanego na łaźni wodnej, dodajemy częściami 1 mol kw. α-cyklogeraniowego. Wydziela się bezwodnik węglowy i opada osad octanu rtęciowego, redukującego się dalej na rtęć. Po przesączeniu i strąceniu wodą otrzymujemy octan trójmetylocykloheksenolu. Zmydlamy go, rozpuszamy w kw. octowym i w doskonałej wydajności utleniamy na keton octanem rtęciowym.

O utlenianiu alkoholi nienasyconych na ketony działaniem tlenu w obecności Pd p. Delaby Compt. rend. **182**,140 (1926).

W zasadach pierściennych utlenianie grup CHOH na CO odbywać się może działaniem różnych czynników;

---

[1]) Aloy i Brustier, Bull. soc. chim. (4) **9**,733 (1911); B. Masumotu, Chem. Zentralbl. 1926, I, 1643 o użyciu niklu p. patent niem. 271147 i 271157 (1914).

[2]) C. E. Garland i E. Reid, Journ. Am. Chem. Soc. **47**,2333 (1925); por. Sabatier i Senderens, Ann. Chim. (8) **4**,466 (1905). O tworzeniu się cykloheksanonu przy katalitycznem hydrowaniu fenolu p. Vavon i Berton, Bull. soc. chim. (4), **37**,296 (1925).

zależnie od odporności reszty cząsteczki. Alkohole szeregu pirydynowego utlenić można łatwo kw. chromowym w roztworze kw. octowego.

Utlenianie pikolilometyloalkinu $CH_3.C_5H_3N.$ $.CHOH.CH_3$ na keton pikolilometylowy [Kundsen, Ber. 28,1765 (1895] 10 g alkinu rozpuszczamy w 300 g kw. octowego i do tego roztworu, ogrzanego do 60—70°, wkraplamy powoli rozczyn 5 g kw. chromowego w mieszaninie 5 cc wody i 25 g kw. octowego, mieszając ustawicznie. Następnie ogrzewamy jeszcze przez jakiś czas aż do wystąpienia wyraźnej barwy zielonej, poczem zobojętniamy ługiem i destylujemy w strumieniu pary wodnej. Destylat zakwaszamy kw. solnym, parujemy na łaźni wodnej i wydzielamy keton zapomocą stałego KOH. Wydajność 80—90%.

U bardziej złożonych ciał heterocyklowych zależy rodzaj działania od natury czynnika utleniającego i środowiska. N. p. tropinę utlenia kw. chromowy na tropinon[1]) podczas gdy nadmanganian w alkalicznem środowisku odczepia grupę metylową, związaną z azotem, dając tropigeninę, zawierającą ugrupowanie NH.[2]) Niekiedy kw. chromowy zarówno utlenia grupę CHOH na CO, jak odczepia metyl, związany z azotem[3]).

Utlenianie kodeiny na kodeinon [Ach i Knorr, Ber. 36,3070]. 32 g kodeiny rozpuszczamy w 1500 cc acetonu i częściami w ciągu 2—3 godzin, dodajemy 16 g $KMnO_4$. Po usunięciu MnO_2 odparowujemy do objętości 1 ltr. i wyczerpujemy dwukrotnie zapomocą 400 cc eteru. Kodeinon, pozostały po oddestylowaniu eteru, krystalizujemy z octanu etylowego.

Drugorzędne alkohole zasad pierściennych, zawierających grupę NH, można przeprowadzić w ketony, przy równoczesnem metylowaniu grupy imidowej; odbywa się to pod działaniem aldehydu mrówkowego w roztworze kw. solnego

---

[1]) Willstätter, Ber. **29**,397, 1579 (1896).
[2]) Hess i współpr., Ber, **50**,358 (1917).
[3]) Hess, Ber, **46**,4104 (1913); tamże inne przykłady.

w temp. 114—120^0 (poz. str. 26). Tak n. p. karbinol α-pirydylometylowy daje N-metylopirolidylo-metyloketon.[1])

Działaniem alkaljów żrących na jodoalkilaty zasad pierścieniowych tworzą się *czwartorzędne zasady amonowe*, przekształcające się na oksydwuhydrozasady; te ostatnie zaś utleniamy żelazicyjankiem na ketozasady.

Utlenianie jodometylatu pirydyny na N-metylopirydon [Decker, J. prakt. Chem. (2) 47,28 (1893)]. Niezbyt stęż. roztwór jodometylatu pirydyny wprowadzamy do roztworu wodorotlenku sodowego, zawierającego obliczoną ilość żelazicyjanku potasowego. Roztwór barwi się zrazu na czerwono, następnie brunatno, a wtedy dodajemy stałego wodorotlenku sodowego tak długo, aż ustanie wydzielanie się czarno-brunatnej, żywicowatej gęstwy. Mieszaninę wyczerpujemy kilkakrotnie eterem, roztwór ten suszymy potaszem, poczem odpędzamy eter na łaźni wodnej. Pozostała ciecz wrze w 230—250^0 a po wysuszeniu nadtlenku barowego destyluje w temp. 250^0.

Wykonanie tejże reakcji może się odbywać również na drodze elektrolitycznego utleniania por. O. Fischer i Chur, J. prakt. Ch. (2) **93**,363 (1916). O samorzutnem utlenianiu się p. Pictet i Patry, Ber. **35**,2534 (1902). Decker, Ber. **36**,2568 (1903).

Alkohole wielowodorotlenowe utleniać można na ketonoalkohole metodą Fentona[2]) t. j. działaniem wody utleniowej w obecności siarczanu żelazowego, metoda Fischera[3]) za pomocą tlenku ołowiowego i rozc. kw. solnego lub za pomocą bromu. Inne metody, jak biologiczna, polegająca na działaniu bacterium xylinum,[4]) lub działanie tlenków azotu w obecności soli żelazawych,[5]) mają mniejsze znaczenie.

---

[1]) Hess, ibidem.
[2]) Chem. N. **78**,187 (1898); Proc. Ch. Soc. **98/99** Nr. 200. J. Chem. soc. **65**,899; **77**.77 (1900).
[3]) Literatura poniżej.
[4]) Bertrand, Compt. rend. **122**,900 (1896).
[5]) Votoček i Kraus, Ztschr. f. Zuckerindustrie **43**,577. Chem. Zentr. **1919**, III.813.

Utlenianie erytrytu na i-erytrulozę [Neuberg, Ber. 35,2626].

12,2 g erytrytu rozpuszczamy w 100 cc 3,4% wody utlenionej, ziębimy lodem, mieszamy turbiną i wkraplamy stęż. roztwór 10 g siarczanu żelazawego, poczem pozostawiamy ciecz aż do zużycia wody utleniowej. Do płynu, mającego słabo-kwaśną reakcję dodajemy 5—6 g węglanu barowego i odparowujemy w 40° pod zmniejszonem ciśnieniem, a pozostałość wyczerpujemy zapomocą 150 g bezw. alkoholu. Znajdującą się w roztworze i-erytrulozę można wydzielić n. p. w postaci osazonu, zapomocą metylofenilohydrazyny.

Utlenianie dulcytu na galaktozę [Fischer i Tafel, Ber. 20,3390].

5 g dulcytu i 12 g sody rozpuszczamy w 40 g wody i do ochłodzonej mieszaniny dodajemy 5 g bromu. Gdy po 1/2 godzinie płyn się odbarwi, zakwaszamy kw. octowym, dodajemy 5 g chlorowodorku fenilohydrazyny, oraz 5 g octanu sodowego i ogrzewamy na łaźni wodnej. Po krótkim czasie wydziela się osazon.

To samo utlenienie wykonywał Fischer [Ber. 27,1528] w następujący sposób: Roztwór 5 g dulcytu w 100 cc gorącej wody chłodzono lodem i, zanim nastąpiła krystalizacja, dodano 20 g świeżo sporządzonego tlenku ołowiowego. Do mieszaniny tej, znajdującej się we flaszce z doszlifowanym korkiem, poczęto natychmiast potem dolewać częściami, w ciągu 30—40 minut, mieszaninę 9 cc kw. solnego (1,19) i równej objętości wody, często mieszajac płyn i utrzymując jego temperaturę pomiędzy 10° a 20°. Po kilku godzinach strącono ołów, znajdujący się w roztworze, zapomocą obliczonej ilości kw. siarkowego, poczem wydzielono osazon.

Utlenianie alkoholo-ketonów aromatycznych, typu benzoiny odbywa się zapomocą kw. azotowego, roztworu Fehlinga, a w razie zbytnej wrażliwości tych związków, zapomocą tlenu atmosferycznego.

Utlenianie benzoiny na benzyl [Zinin, Ann. 34,188 (1840)]. Dobrze sproszkowaną benzoinę ogrzewamy

przez 1½—2 godzin na łaźni wodnej z podwójną ilością stęż. kw. azotowego. Następnie dodajemy znaczniejszą ilość wody, ochładzamy, zbieramy zakrzepły osad, przemywamy go wodą i krystalizujemy z alkoholu. Wydajność 90%. P. t. 95°.

Utlenianie anizoiny na anizyl [Bösler, Ber. **14**,323 (1881)]. 1 cz. anizoiny rozpuszczamy w 5 cz. 70%-go alkoholu i zadajemy tak długo roztworem Fehlinga, aż ciecz zatrzyma barwę niebieską. Sączymy i w przesączu strącamy wodą anizyl w ilościowej wydajności.

Utlenianie furoiny na furyl [Fischer, Ann. **211**,221 (1882)]. 1 cz. furoiny rozpuszczamy w 12 cz. wrzącego alkoholu i po oziębieniu dodajemy do wytworzonej gęstwy możliwie małej ilości ługu sodowego; rozcieńczywszy równą ilością wody, przepuszczamy przez tę ciecz w 0° tak długo silny strumień powietrza, aż barwa jej z zielono-błękitnej przejdzie w brunatną. Część furylu wydziela się wprost, resztę wytrącamy wodą i krystalizujemy z alkoholu. Wydajność ilościowa, o ile nie stosowano nadmiaru ługu i o ile utrzymywano temp. 0°.

O działaniu hydroksylaminy na ketonoalkohole p. Meyer, J. prakt. Chem. (2) **29**.497 (1884); Bilz, Ann. **296**.249 (1897).

Utlenianie oksykwasów na ketonokwasy odbywa się najłatwiej zapomocą metody Fentona[1] (p. str. 38). Ilość soli Fe jest bez większego znaczenia; dodaje się jej przed wodą utlenioną a tego ostatniego związku bierze się tyle, by na każdą utlenioną grupę alkoholową wypadał jeden gramrównoważnik.

Utlenianie kw. jabłkowego na kw. szczawiowo-octowy [Fenton i Jones, J. Chem. Soc. **77**,77 (1900)]. Kw. jabłkowy rozpuszczamy w małej ilości wody, dodajemy ⅛ mola soli żelazawej, oziębiamy w mieszaninie oziębiającej i małemi częściami dodajemy, oziębionej lodem, wody utlenionej w ilości jednego mola H_2O_2. Następnie w tych samych warunkach dodajemy ostrożnie $^1/_{10}$ objętości

---

[1]) Fenton, J. Chem. soc. **65**,899; Fenton i Jones, tamże **77**,77 (1900),

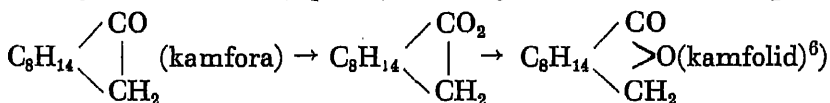
stęż. kw. siarkowego, poczem w rozdzielaczu kilkakrotnie wyczerpujemy eterem powstały kw. szczawiowo-octowy. Po oddestylowaniu eteru otrzymujemy ten kw. w wydajności 22%.

W niektórych przypadkach dobre usługi oddaje nadmanganian, n. p. przy utlenianiu kw. mlekowego na pirogronowy[1]), kw. migdałowego[2]) i o-nitromigdałowego[3]) (nie zaś związku para) na kw. benzoilomrówkowe. Kw. azotowy o c. wł. 1,35—1,38 w zwykłej temperaturze utlenia również kw. migdałowy na benzoilomrówkowy, tworzy się przytem jednak drobna ilość kw. benzoesowego[4]). Brom zamienia w słońcu kw. mlekowy, winowy i migdałowy na odpowiednie kw. ketonowe[5]).

Utlenianie kw. mlekowego na kw. pirogronowy [Ciusa i Piergallini l. c.]. 9 g kw. mlekowego (1 mol) rozpuszczamy w 640 cc 2,5% wody bromowej i wystawiamy przez 1 dzień na działanie słońca. Do roztworu dodajemy następnie kolejno SO_2, octanu sodowego i fenilohydrazyny; strąca się natychmiast fenilohydrazon kw. pirogronowego.

Utlenianie ketonów na laktony

W niektórych wypadkach kw. nadsiarkowy utlenia ketony na laktony, przyczem należy przyjąć, że jako przetwór pośredni tworzy się nadtlenek, przekształcający się w lakton. N. p.

$$C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ \vert\\ CH_2\end{cases}\text{(kamfora)} \rightarrow C_8H_{14}\begin{cases}CO_2\\ \vert\\ CH_2\end{cases} \rightarrow C_8H_{14}\begin{cases}CO\\ \;\;>O\\ CH_2\end{cases}\text{(kamfolid)}$$[6])

Utlenianie kamfory na kamfolid [Baeyer i Villinger, Ber. 32,3628 (1899)]. Do silnie oziębionej mieszaniny 400 g pironadsiarczanu potasowego i 1200 g

---

1) Beilstein i Wiegand, Ber. **17**,840 (1884),
2) Acree, J. Amer. Soc. **50**,389 (1914).
3) Heller, Ber. **44**,2419 (1911); **46**,283 (1911).
4) Zincke i Hunäus, Ber. **10**,1489 (1877).
5) Ciusa i Piergallini, Atti Ac. d. Linc. (5) **23**,I,821 (1914); Chem. Zentr. **1914**, II, 1099.
6) O innych p. Ber. **33**,860 (1900); **37**,2027 (1904).

kw. siarkowego, rozcieńczonego cząsteczką wody wkraplamy roztwór 50 g kamfory w 75 g benzyny, dbając o to, by temperatura nie wzrosła ponad 20°. Każda kropla roztworu kamfory powoduje brunatnienie, znikające przy silnem mieszaniu. Całe to postępowanie trwa około $1^1/_2$ godziny, a ukończenie reakcji objawia się słabem oddziaływaniem z jodkiem potasowym. Roztwór, rozcieńczony lodem do 5 l., wyczerpujemy kilkakrotnie eterem. Roztwór eterowy przemywamy naprzód rozczynem dwuwęglanu sodowego, a następnie bardzo rozcieńczonym ługiem, poczem, oddestylowawszy eter, otrzymujemy około 12 g kamfolidu.

Utlenianie grupy CH na C(OH)

Grupa CH kw. alifatycznych, której węgiel jest trzeciorzędnie wiązany, ulega działaniu obliczonej ilości nadmanganianu w alkalicznym roztworze, powodując wytworzenie oksykwasów.

Utlenianie kwasu izomasłowego na kwas oksyizomasłowy [R. Meyer, Ann. 219,240 (1883)]. 10 g kw. izomasłowego rozpuszczamy w 200 cc ługu sodowego o c. wł. 1,25 ogrzewamy do temperatury bliskiej 100° i częściami, w miarę odbarwiania, dodajemy 22 g nadmanganianu w postaci 4% roztworu. Czas trwania reakcji wynosi około 5 godzin. Roztwór zakwaszamy kw. solnym i wyczerpujemy eterem, a pozostałość, po odpędzeniu eteru, rozpuszczamy w wodzie. Z roztworu tego strącamy zapomocą siarczanu cynkowego trudno rozpuszczalną sól cynkową kw. oksyizomasłowego.[1])

W grupie trójfenilometanu odbywa się ta reakcja działaniem kw. chromowego, azotowego lub niekiedy tlenu atmosferycznego.

Utlenianie trójfenilometanu na trójfenilokarbinol [E. i O. Fischer, Ber. 14,1944 (1881)]. 10—15 g węglowodoru rozpuszczamy w 5-krotnej ilości

[1]) Inne przykłady w Ber. **13**,374 (1880); **44**,597 (1911); Ann. **275**,159 (1893).

kw. octowego i, ogrzawszy na łaźni wodnej, zadajemy tak długo drobnemi częściami kw. chromowego, użytego w nadmiarze, aż próbka, po zadaniu wodą, natychmiast wydziela kryształy, nie topiące się w wrzącej wodzie. Reakcja trwa 1—1 ½ godziny, a wydajność wynosi 85—90%.

Schmidlin i Garcia-Banus[1]) wykonywują powyższą reakcję na drodze kilkuminutowego gotowania z kw. azotowym o c. wł. 1,33, otrzymując wydajność prawie teoretyczną.

Utlenienie trójnitrotrójfenilometanu na trójnitrotrójfenilokarbinol uskutecznić można zapomocą kw. chromowego[2]). Dogodniej można je wykonać w następujący sposób: [O. Fischer i Schmidt, Chem. Zentr. 1904, I, 461]. Trójnitrotrójfenilometan rozpuszczamy w mieszaninie 20 cz. alkoholu i 20 cz. benzenu, dodajemy nieco więcej niż 1 mol alkoholowego wodorotlenku sodowego i przepuszczamy przez ten roztwór powietrze. Skoro roztwór zżółknie dodajemy ponownie alkoholowego ługu i przepuszczamy powietrze, ponawiając to postępowanie tak długo, aż ponowny dodatek ługu nie spowoduje fiołkowego zabarwienia. Wtedy odpędzamy parą wodną alkohol i benzen a pozostałość krystalizujemy z benzenu. Karbinol wiąże ½ cząsteczki benzenu. P. t. 188—189°.

Utlenianie leukozasad tego szeregu na barwniki odbywa się najczęściej zapomocą tlenku ołowiowego lub dwutlenku manganu w słabym kw. siarkowym lub solnym, przyczem niektóre leukozasady o grupach aminowych pierwszorzędnych, wymagają poprzedniego acetylowania[3]). Użyć można również chloranilu, który daje dodatnie wyniki w tych wypadkach, w których zawodzi tlenek ołowiowy (p. przykład[4]). Literatura patentowa wspomina także o użyciu chlorku żelazowego dla utlenienia leukozasad, zawierających rdzeń indolowy[5]).

---

1) Ber. **45**,3191 (1912).
2) Ber. **37**,1639, 3356 (1904).
3) Por. Ber. **17**,1891 (1884); **24**,3131 (1891). pat. niem. 70905 (1893).
4) Por. Ber, **14**,2523; **24**,1707 (1891).
5) Pat. niem. 121837 i 127245 (1901).

Utlenianie leukozasady na zieleń malachitową [Möhlau i Bucherer, Farbenchemisches Praktikum]. 14,4 g leukozasady zozpuszczamy w 17,6 ciepłego kw. solnego o c. wł. 1,095. Roztwór ten rozcieńczamy dodatkiem 1150 g wody i 144 g kw. octowego o c. wł. 1,05, poczem ochładzamy go do 3^0. Wtedy, silnie mieszając turbiną, dodajemy w ciągu 5 minut 11,4 g świeżo sporządzonego tlenku ołowiowego, rozrobionego znaczniejszą ilością wody. Po dodaniu czynnika utleniającego mieszamy jeszcze przez 5 minut, dodajemy roztworu 14,4 g siarczanu sodowego w 80 cc wody i sączymy po pewnym czasie od wydzielonego siarczanu ołowiawego. Barwnik wytworzony wydzielamy w postaci soli podwójnej, wlewając otrzymany przesącz do roztworu 11,5 g chlorku cynkowego w 20 cc wody i wysalając nasyconym roztworem chlorku sodowego.

Utlenienie 4'-nitro-4''-dwumetylamino-5-amino-2metylotrójfenilometanu na odpowiedni karbinol [Nölting, Ber. **24**,3134 (1891)], nie dające się uskutecznić zapomocą tlenku ołowiowego, odbywa się łatwo na drodze gotowania z chloranilem w roztworze mieszaniny kw. octowego i alkoholu.

UTLENIANIE WĘGLOWODORÓW NA FENOLE

W literaturze znajdujemy znaczniejszą liczbę zapisków, tyczących się tej reakcji[1]), a mających narazie tylko teoretyczne znaczenie, jak n. p. spostrzeżenie Radziszewskiego[2]), że benzen, wykłócany z ługiem sodowym i powietrzem, daje drobną ilość fenolu, lub Nenckiego i Giacosy[3]), że ozon działając na benzen, zwłaszcza w świetle słonecznem, powoduje tę samą reakcję.

---

[1]) Ber: **12**,1551 (1897); **14**,995, 1382 (1881); **33**,2015 (1900); **47**,2003 (1914) Compt. rend, **86**.884 (1878); Gazz. chim. ital. **45**, I, 90 (1915).
[2]) J. Prakt. Chem. (2) **23**,96 (1881).
[3]) Z. physiol. Chem. **4**,339 (1880).

Utlenienie zachodzi łatwiej, jeżeli pierścień aromatyczny zawiera pewne podstawniki. Tak n. p. sym-trójnitrobenzen tworzy pod działaniem żelazicyjanku kw. pikrynowy, podczas gdy u m-dwunitrobenzenu reakcja ta zachodzi trudno a u nitrobenzenu zupełnie zawodzi[1]).

Utlenianie sym-trójnitrobenzenu na kwas pikrynowy [Hepp, Ann. 215,353 (1882)]. 2 g trójnitrobenzenu ogrzewamy do wrzenia z 200 cc rozcieńczonego roztworu sody i wkraplamy dość szybko wodny rozczyn 7 g żelazicyjanku. Gotując przez 5 minut otrzymujemy ciecz czerwonawo-żółtą, którą sączymy od niezmienionego trójnitrobenzenu i wytrawiwszy ją eterem, dla usunięcia resztek tego związku. Z roztworu wodnego strącamy kw. pikrynowy kw. mineralnym, lub wydzielamy go w postaci soli potasowej.

Antracen, utleniany zapomocą tlenku ołowiowego w kw. octowym zależnie od ilości czynnika utleniającego, daje octan antranolu, lub octan oksantronu.

Utlenianie antracenu na octan antranolu [K. Meyer, Ann. 379,73 (1911)]. 3,6 g antracenu rozpuszczamy w 150 g octu lodowatego i ochłodziwszy do 50^0, wśród ustawicznego mieszania, dodajemy w ciągu $^1/_2$ godziny 4,3 g tlenku ołowiowego. Płyn zagęszczamy do 40 cc i dodajemy tak długo wody, aż strąci się mniejwięcej ćwiartka rozpuszczonego ciała (antracen i antrachinon). Przesącz strącamy wodą i osad wygotowujemy w 40 cc benzyny. Z roztworu krystalizuje około 1,8 g octanu antranolu, który, po dwukrotnej krystalizacji z alkoholu i jednorazowej z benzyny, ma p. t. 134^0. W ługach benzynowych pozostaje octan oksantronu.

Utlenianie antracenu na octan oksantronu [K. Meyer l. c.]. Do roztworu 3,6 g antracenu w 100 g kw. octowego lodowatego, po ochłodzeniu do 70^0, dodajemy powoli 9,6 g tlenku ołowiowego. Antracen, wydzielający

[1]) O utlenianiu kw. benzenosulfonowego p. Fichter i Stocker, Helv. chim. acta 7,1064 (1924),

się zrazu przy ochładzaniu roztworu, rozpuszcza się w miarę przebiegania reakcji; pod koniec wydziela się nieco antrachinonu. Zagęszczamy do 40 cc, strącamy antrachinon małą ilością wody, a w przesączu, większą ilością wody, strącamy octan oksantrolu. Krystalizujemy go z benzyny. P. t. 109°. Wydajność około 1,5 g.

Nitrowanie węglowodorów aromatycznych, a także niektórych zasad cyklowych, w obecności rtęci lub jej soli, ma powodować również wprowadzanie grup wodorotlenowych[1]). Tak n. p. 400 g benzenu, 50 g azotanu rtęciowego i 625 kw. azotowego (c. wł. 1,39) ma, obok kw. pikrynowego, dawać 38% o-nitrofenolu, a przy podwójnej ilości kw. azotowego, 380 g kw. pikrynowego. Naftalen daje 12% nitronaftoli, chinolina zaś nitrooksychinolinę.

Nitrowęglowodory ulegają utlenieniu pod działaniem suchego, sproszkowanego wodorotlenku potasowego w miernie podwyższonej temperaturze. Nitrobenzen tworzy o-nitrofenol. 1-nitronaflalen daje 1-nitro-2-naftol, z m-nitrotoluenu powstaje nitro-o-krezol (1 : 2 : 3), z m-dwunitrobenzenu 2,4-dwunitrofenol, a z m-nitrochlorobenzenu 2-nitro-6-chlorofenol[2]).

Utlenianie nitrobenzenu na o-nitrofenol [Wohl l. c.]. 100 g sproszkowanego i szybko przesianego wodorotlenku potasowego rozdzielamy po równych częściach na 3 probówki, dodając do każdej 6,7 g nitrobenzenu i umieszczając w łaźni wodnej, stopniowo ogrzewamy do 60—70°. Po godzinie utrzymywania w tej temp., ogrzewamy do 90° przez dalszą godzinę, poczem zawartość probówek wrzucamy do wody i destylujemy z parą nitrobenzenu. Pozostałość daje, po zakwaszeniu, około 9 g o-nitrofenolu.

Utlenianie fenolów na fenole wielowodorotlenowe wykonać można kw. nadsiarkowym[3]); wydajność jest na ogół skąpa. Reakcji tej ulegają także fenolo-

---

[1]) Pat. niem. 194883 (1808).

[2]) Wohl; Ber. **32**,3486 (1899).

[3]) Elbs, J. prakt. Chem. (2) **48**,179 (1883) Bamberger i Czerkis, J. prakt. Chem. (2) **68**,480 (1903).

kwasy[1]) oraz niektóre fenoloaldehydy[2]). Kw. 4-oksyfeniloarsynowy utlenia się działaniem pironadsiarczanu w alkalicznym roztworze na kw. dwuoksybenzenoarsynowy[3]). Podobne utlenianie fenolów można wykonać na drodze stapiania z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym[4]).

Utlenianie chinonów na oksychinony w wielu przypadkach przebiega dość gładko działaniem powietrza[5]), wody utlenionej[6]) w środowisku alkalicznem, oraz innych czynników[7]).

Utlenianie α-naftochinonu na oksy-α-naftochinon [M. Kowalski l. c.]. Sproszkowany α-naftochinon oblewamy rozcieńczonym ługiem i mieszamy przez jakiś czas w parowniczce. Naftochinon rozpuszcza się całkowicie, poczem strącamy kw. mineralnym osad, który wygotowujemy wodą, zawierającą zawiesinę węglanu barowego. Sączymy i w przesączu strącamy kw. oksynaftochinon, który, dla oczyszczenia, ponownie zamieniamy na sól barową. Wydajność wynosi 20%.

Bardzo łatwo przebiega reakcja utleniania antrachinonów i oksyantrachinonów działaniem różnych czynników[8]).

Utlenianie antrachinonu na β-oksyantrachinon [Wacker, J. prakt. Chem. [2] 54,88 (1896)]. 1 część antrachinonu rozpuszczamy w 10 cz. kw. siarkowego o 66° Bé i mieszając, dodajemy małemi częściami takiej ilości (około 2 części) pironadsiarczanu amonowego, by utlenianie nie sięgało aż do wytworzenia alizaryny. Od

---

1) Pat. niem. 81298 (1895).

2) Chem. Zentr. **1907**,II,901, O odmiennem reagowaniu p. Elbs i Lerch, J. prakt. Chem. (2) **93**,1 (1916).

3) Pat. niem. 271892 (1914).

4) Ber. **11**,1332 (1878).

5) M. Kowalski, Ber. **25**,1658 (1892), tamże dawn. literatura,

6) Rohde i Dorfmüller, Ber. **43**,1366 (1910).

7) Por. n. p. Fichter i Müller, Helv. chim. acta **8**,290 (1925) oraz str. 53, przypisek.

8) E. Schmidt, Etat actuel d. l. chimie de l' antraquinone Bull. soc. chim. (4) **15**,1 (1914).

czasu do czasu rozpuszczamy próbkę w rozcieńczonym ługu i badamy jej barwę: powinna być brunatno-żółta. Pod koniec utleniania roztwór antrachinonu czerwienieje; wlewamy go do wody, zbieramy osad i wygotowujemy go rozcieńczonym ługiem od niezmienionego antrachinonu. W przesączu strącamy kw. β-oksyantrachinon.

O utlenianiu zapomocą kw. azotowego p. pat. niem. nr. 153129 (1904) i 172688 (1906).

Kw. antrachinono-β-sulfonowy tworzy alizarynę przy stapianiu z wodorotlenkiem potasowym, kw. dwusulfonowe dają w tych warunkach trójoksyantrachinony. Reakcja zachodzi znacznie łatwiej, jeżeli dodamy chloranu potasowego.

Wytwarzanie alizaryny z kwasu antrachinono-β-sulfonowego [Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie Cz. III. str. 777]. 100 części β-antrachinono-sulfonianu sodowego, 300 cz. wodorotlenku sodowego i 12 części chloranu potasowego mieszamy z taką ilością wody, jaka jest potrzebna do rozpłynięcia się mieszaniny poczem ogrzewamy przez dwa dni w łaźni powietrznej do 180° wśród ustawicznego mieszauia. Otrzymany stop rozpuszczamy w gorącej wodzie i strącamy kw. alizarynę.

Utleniając alizarynę (1,2-dwuoksyantrachinon) zapomocą kw. arsenowego lub dwutlenku manganu i kwasu siarkowego otrzymujemy purpurynę (1,2,4-trójoksyantrachinon). Związek ten otrzymać możemy również z purpuroksantyny (2,4-dwuoksyantrachinonu) przez gotowanie w rozcieńczonym ługu potasowym lub z chinizaryny (1,4-dwuoksyantrachinonu) zapomocą dwutlenku manganu i kw. siarkowego.

Niższe oksyantrachinony, zawierające grupę OH w pozycji α, ulegają utlenieniu na wielooksyantrachinony działaniem dymiącego kw. siarkowego o 70—80% bezwodnika[1]).

Utlenianie alizaryny na chinalizarynę [Gattermann, J. prakt. Chem. (2) **43**,239 (1891)]. Na 1 część suchej alizaryny działamy w temp. 25—50° przez

---

[1]) Gräbe, Ber. **23**.3739 (1890); Ann. **276**,21 (1893). O dodatku katalizatorów, jak rtęci lub bezwodnika selenawego, p. pat. niem. nr. 162035 (1905).

1—4 dni ilością nieco większą niż 10 części kw. siarkowego dymiącego (70—80% oleum) poczem wylewamy otrzymany przetwór na lód i zagotowujemy. Wydzielony eter chinalizaryny rozpuszczamy w ługu sodowym i w temperaturze wrzenia rozkładamy kw. Zebrany osad chinalizaryny (bordo alizarynowe) suszymy i krystalizujemy z nitrobenzenu. Ten sam związek możemy na opisanej drodze otrzymać z chinizaryny.

O ile dodamy kw. borowego, estryfikującego grupy wodorotlenowe, możemy kw. dymiący zastąpić zwyczajnym, a wskutek większej wytrzymałości powstałych związków, stosować wyższą temperaturę[1]). Dodatek czynników utleniających, jak kw. arsenowego lub dwutlenku manganu, pozwala wprowadzić do cząsteczki jeszcze większą liczbę grup wodorotlenowych (alizarynocyjaniny[2]).)

W p r o w a d z e n i e g r u p y w o d o r o t l e n o - w e j d o z w i ą z k ó w h e t e r o c y k l o w y c h n a d r o d z e u t l e n i a n i a.

Kwas podchlorawy utlenia chinolinę na karbostyryl[3]) w wydajności miernej, natomiast reakcja ta zawodzi u homologów[4]). Tym samym czynnikiem utleniającym można w obecności azotanu kobaltawego, jako katalizatora, utlenić fenantrydynę na fenantrydon (p. poniżej) a akrydynę na akrydon[5]).

U t l e n i a n i e f e n a n t r y d y n y n a f e n a n t r y d o n [P i c t e t i P a t r y, Ber. 26,1962 (1893)]. Do 1 g fenantrydyny. umieszczonej w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, dodajemy 500 cc roztworu chlorku bielącego, sporządzonego

---

[1]) B a y e r i S - k a, pat. niem. 64418, 65182 (1890); 65375, 65453, 67061, 67063, 69013 (1891) i dalsze.

[2]) B a y e r i S k a, pat. niem. 102638, 106034 (1899).

[3]) E r l e n m e y e r i R o s e n h e k, Ber. **18**,3295 (1885); E i n h o r n L a u c h, Ber. **19**,55 (1986).

[4]) S p ä t h, Monatsh. **40**,93 (1919).

[5]) P i c t e t i P a t r y, Ber, **26**,1962 (1893).

z 1 cz. handlowego chlorku i 5 cz. wody. Ogrzawszy na siatce do wrzenia, dodajemy po kropli 10% roztworu azotanu kobaltawego. Gdy dodatek jego nie wywołuje już reakcji, gotujemy jeszcze przez godzinę, poczem chłodzimy przetwór i sączymy. Na sączku zbiera się wodorotlenek kobaltowy i fenantrydon; oddzielamy je na drodze sublimacji. O ile do ostatecznego przetworu przejdzie nienaruszona fenantrydyna, usuwamy ją zapomocą rozcieńczonego kw. solnego.

Na drodze stapiania z alkaljami żrącemi można z jednooksypirydyn i jednooksychinolin otrzymać dwu- i trójoksyzwiązki[1]). Czyczybabin okazał[2]), że pod działaniem stałego wodorotlenku potasowego, w wyższej temperaturze, tworzy chinolina karbostyryl w dobrej wydajności, a tak samo powstają w dobrej wydajności naftokarbostyryle z naftochinolin. Pirydyna reaguje nieco trudniej.

Utlenianie chinoliny na karbostyryl [Czyczybabin l. c.]. Do 8 g chinoliny, starannie osuszonej tlenkiem barowym, dodajemy małemi częściami 13 g wodorotlenku potasowego, starannie sproszkowanego w ciepłym moździerzu. W 225° mieszanina czerwienieje, następnie brunatnieje, wywiązując wodór. W miare, jak ustaje wywiązywanie się wodoru, przetwór zestala się. Po ostygnięciu rozpuszczamy go w wodzie i zobojętniamy kw. solnym, przyczem wydziela się karbostyryl (8,3 g). Krystalizujemy go z gorącej wody, przyczem pozostaje drobna ilość nierozpuszczalnych żywic. Po dwukrotnej krystalizacji jest czysty.

O utlenianiu furfurolu p. Ber. **33**,3132. O zamianie jednoalkilatów pirydyny i chinoliny na pirydon i chinolon p. str. 37.

WYTWARZANIE CHINONÓW

I. p-chinony

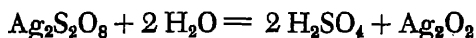
Utlenianie węglowodorów. Benzen znacznie trudniej utlenia się na chinon, niż węglowodory wielordzeniowe; stosunkowo najłatwiej odbywa się to działaniem

---

1) Literaturę podaje praca, przytoczona pod 2).

2) Ber. **56**,1879 (1923).

pironadsiarczanów, w obecności soli srebrowej. Wydziela się przytem nadtlenek srebra:

$$Ag_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + Ag_2O_2$$

który zużywa się na utlenienie benzenu, a utlenia się z powrotem, jak długo znajduje się w roztworze pironadsiarczan[1]). O elektrolitycznem utlenianiu benzenu p. literaturę patentową[2]).

Węglowodory wielordzeniowe utleniać można również na drodze elektrolitycznej. Przy utlenianiu antracenu na tej drodze używa się jako katalizatora kw. wanadowego[3]), lub siarczanu cerawego.

Utlenianie antracenu na antrachinon [Fontana i Perkin, Zt. für Elektroch. 11,99 (1904)]. Elektrolizę wykonywamy w naczyniu ołowianem, służącem jako anoda; katodę tworzy mieszadło ołowiane, poruszane motorem o powierzchni możliwie małej, w stosunku do anody, co wyklucza konieczność użycia diafragmy. Jako elektrolit służy 4 n kw. siarkowy, do którego dodano 2—15% siarczanu cerawego. Temperatura powinna wynosić 80^0, gęstość prądu 1—3 amp. na dm^2 powierzchni anody, napięcie 1,7—2,1 V. Antrachinon wprowadzamy do elektrolitu częściami i to w postaci najdrobniejszego proszku, utartego z wodą na papkę. Ukończenie reakcji poznać można po żółtem zabarwieniu kąpieli, pochodzącem od soli cerowych. Sączymy, a przesączu od antrachinonu[4]) możemy użyć do utleniania dalszej ilości węglowodoru.

Do utleniania antracenu używamy w pracowni najczęściej kw. chromowego w rostworze kw. octowego. Dla technicznego użytku podano szereg metod, polegających na utlenianiu za-

---

[1]) Kempf, Ber. **38**,3963 (1905).
[2]) Pat. niem. 117251 (1901), 189178 (1907).
[3]) Pat. niem. 172654 (1906).
[4]) Od domieszki antracenu można uwolnić antrachinon na drodze ogrzewania ze stęż. kw. siarkowym od 80—100^0. Po wlaniu do wody wydziela się antrachinon, antracen zaś pozostaje w roztworze, jako kw. antracenosulfonowy. Antrachinon krystalizuje się dobrze z toluenu lub kw. octowego.

pomocą tlenków azotu[1]), azotanów w obecności katalizatorów[2]), lub tlenu atmosferycznego w obecności katalizatorów[3]).

Utlenianie naftalenu na 1,4-naftochinon [Japp i Miller, Journ. Chem. Soc. 39,220]. 5 g naftalenu rozpuszczamy w 30 g kw. octowego i dodajemy częściami 15 cc wody, ogrzewamy przez krótki czas na łaźni wodnej i ochładzamy do 20°. Sączymy szybko dla oddzielenia od naftalenu i strącamy naftochinon, dodając naprzód równą objętość wody, a następnie roztworu sody. Chinon krystalizujemy z ligroiny, lub destylujemy z parą wodną[4]).

O utlenianiu węglowodorów na chinony działaniem soli manganowych p. patent niem. 189178 (1907).

Utlenianie amin i fenolów. Anilinę i fenol możemy łatwo utlenić na p-benzochinon.

Utlenianie aniliny na p-benzochinon, [Schnitler, Ber. 20,2283 (1887)]. 20 g aniliny rozpuszczamy w mieszaninie 600 cc wody i 160 g kw. siarkowego i ochładzamy do 10—15°. W tej samej temperaturze, w ciągu godziny, dodajemy po 1 gramie 20 g krystalicznego dwuchromianu sodowego, mieszając ciecz turbiną. Po odstawieniu mieszaniny na 12 godzin, postępujemy jak powyżej, dodając 40 g dwuchromianu, a po ukończeniu reakcji bezzwłocznie wyczerpujemy eterem. Po odpędzeniu eteru, oczyszczamy pozostały chinon zapomocą destylacji z parą wodną. Wydajność wynosi 81%[5]).

Utlenianie fenolu na czterochloro-p-benzochinon [Kempf i Moehrke, Ber. 47,2620 (1914)]. Do 10 g fenolu wkraplamy, wśród starannego chłodzenia,

---

[1]) Leeds, J. Amer. Chem. Soc. (1880) **2**,424; pat. niem. 215335 (1909); 284083, 284179 (1915); 234289 (1911); 268049 (1913).

[2]) Ber. **47**,1992 (1914).

[3]) Pat. niem. 292681 (1916).

[4]) Mniejszą ilość można wykrystalizować z gorącej wody.

[5]) Willstätter i Dorogi, Ber. **42**,2167 (1910) otrzymują chinon w wydajności 94%, utleniając nasamprzód dwuchromianem i kwasem siarkowym na czerń, a na tę działając tlenkiem ołowiowym.

O utlenianiu ksylidyny na chinon p. Fichter i Müller, Helv. acta chim. **8**,290 (1925).

mieszaninę 100 cc kw. azotowego 65% i 300 cc kw. solnego 37,2%, a po ustaniu gwałtowniejszej reakcji ogrzewamy na łaźni wodnej, o ile możności w bezpośrednim świetle słonecznem. Po kilku godzinach poczyna się wydzielać chloranil, a po 24 godzinach tworzy on warstwę jasnopomarańczowych kryształów na dnie naczynia. Po ostygnięciu sączymy je, przemywamy wodą, a następnie tak długo alkoholem, aż przesącz straci barwę czerwoną, poczem je suszymy. Oczyścić je możemy na drodze krystalizacji, lub też sublimując pod zmniejszonem ciśnieniem (J. prakt. Chem. (2) 78,236).

Nieporównanie łatwiej ulegają utlenieniu na chinon takie p-dwupodstawione pochodne benzenu, jak aminofenole, dwuaminy, dwuoksybenzeny, kwas p-fenolosulfonwoy, a to pod działaniem dwuchromianu lub tlenku ołowiowego w kw. siarkowym[1]), a niekiedy pod działaniem wody bromowej[2]).

Utlenianie p-aminofenolu na chinon I. [Schmitt l. c.]. Siarczan aminofenolu rozpuszczamy w wodzie, zakwaszamy dodatkiem kw. siarkowego i, mieszając, dodajemy tlenku ołowiowego aż do zaniku pojawiającego się fiołkowego zabarwienia. Ciecz rozgrzewa się i wydziela siarczan ołowiawy. Po krótkim czasie wyczerpujemy chinon eterem. II. [Wieland l. c.]. Gdy do wodnego roztworu chlorowodorku p-aminofenolu dodamy wody bromowej, zawierającej 1 mol bromu, to po przejściowem, fiołkowem zabarwieniu, otrzymujemy ciecz bezbarwną, która wkrótce poczyna żółknąć i wydzielać chinon.

Hydrochinon utlenia się na chinon także działaniem innych czynników, jak chlorku żelazowego, kw. azotowego, azotanu srebrowego lub $^1/_{10}$ norm. roztworu jodu w obecności dwuwęglanu[3]). Jest on odporny na działanie wolnej hydroksylaminy, natomiast w obecności stęż. kw. solnego utlenia się jej działaniem na chinon i wytwarza dwuoksym[4]). Hydrochinon w obecności

---

[1]) Schmitt, J. prakt. Chem. (2) **19**,317 (1879).
[2]) Wieland, Ber. **43**.712 (1910).
[3]) Wieland, l. c.
[4]) Nietzki i Kehrmann, Ber. **20**,613 (1887).

amin pierwszo- i drugorzędnych, w roztworze alkoholowym, utlenia się działaniem powietrza, tworząc dwualkiloaminochinon[1]). Dobierając odpowiednich czynników utleniających, można otrzymać chinhydron, będący przetworem pośrednim utleniania hydrochinonu na chinon. Tak n. p. można go otrzymać działaniem kwasu jodowego na oziębiony roztwór hydrochinonu[2]) lub działaniem kw. nadsiarkowego[3]).

Utlenianie hydrochinonu na chinhydron [Liebmann, Z. f. Elektrochem. 2,497 (1896)]. Miernie stęż., wodny roztwór hydrochinonu zaprawiamy rozcieńczonym kw. siarkowym, wlewamy do rury, podkowiasto zgiętej, do której ramion wkładamy elektrody platynowe i przepuszczamy prąd, o napięciu około 12 V. Mniejwięcej po 10 minutach poczyna płyn brunatnieć, a na anodzie wydzielają się zielone kryształy chinhydronu. Chinhydron można przekrystalizować z bardzo rozcieńczonego acetonu[2]). P-dwuaminy i dwuoksyzwiązki szeregu naftalenowego utleniają się na chinon równie łatwo, jak odpowiednie związki benzenowe.

Utlenianie 2,6-dwuoksynaftalenu na 2,6-(amfi)-naftochinon [Willstätter i Parnas, Ber. **40**,1411 (1907)]. Do kolby, zawierającej 200 g PbO_2, wlewamy 250 cc benzenu i ogrzewamy go do wrzenia. Wtedy wrzucamy naraz 3 g dobrze sproszkowanego dwuoksynaftalenu, usuwamy kolbę z łaźni i zamykamy ją korkiem, w którym tkwi rurka z kurkiem gazowym. Przy silnem wstrząsaniu reakcja przebiega już w ciągu minuty, przyczem kilka razy otwieramy kurek. Gdy nie uchodzą nim już pary benzenu, sączymy płyn starannie i zagęszczamy go do 100 cc. Następnie dodajemy tyle eteru naftowego, by strącić małą ilość zanieczyszczeń. Po przesączeniu, zadajemy płyn eterem naftowym aż do zmętnienia, ogrzewamy do 30^0 i, dodawszy ponownie eteru naftowego, oziębiamy lodem. Wydajność 0,3—0,5 g.

O wytwarzaniu chinonu przy elektrolizie kw. benzenosulfonowego p. Fichter i Stocker Helv. chim. acta **7**.1064 (1924).

---

[1]) Harger, J. Amer. Chem. soc. **46**,2540 (1924).
[2]) Uwaga autora.
[3]) Kempf, Ber. **39**.3717 (1906).

II. o-Chinony.

W szeregu benzenowym najłatwiej otrzymać chlorowcowane pochodne o-chinonu. Tak zatem z czterochloro- lub czterobromopirokatechiny, działaniem różnych czynników utleniających, najdogodniej jednak zapomocą kw. azotowego, można otrzymać czterochlorowco-o-benzochinon.

Utlenianie czterobromopirokatechiny na czterobromo-o-benzochinon [Zincke, Ber. 20,1777 (1887)]. Czterobromopirokatechinę rozpuszczamy w wrzącym kw. octowym, poczem, ochłodziwszy nieco roztwór, dodajemy kwasu azotowego (c. wł. 1,4), rozcieńczonego kw. octowym. Mieszanina czerwienieje, a po kilku minutach, zadana ostrożnie wodą, wydziela czterobromochinon; niezupełne wytrącenie ma na celu pozostawienie w roztworze zanieczyszczeń. Krystalizować można (z dużemi stratami) na drodze szybkiego ochłodzenia stęż. roztworu w kw. octowym.

Utlenianie pirokatechiny na o-benzochinon [Willstätter i Pfannenstiel, Ber. 37,4744]. 2,5 g pirokatechiny rozpuszczamy w 150 cc suchego eteru i przez godzinę wytrząsamy maszyną z 10,5 g tlenku srebra i 8 g odwodnionego siarczanu sodowego. Po przesączeniu od osadu srebra, zagęszczamy roztwór na łaźni wodnej, przyczem krystalizuje o-chinon. Powodzenie reakcji zależy od jakości tlenku srebra; najlepiej użyć świeżo strąconego i kolejno przemytego znaczną ilością wody, acetonu i eteru[1]).

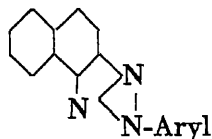
O innych o-chinonach p, Ber. **41**,2614 [1908] i **42**,2921 [1909].

Specyficzne właściwości węglowodoru mogą umożliwiać utlenianie go na o-chinon. Tak n. p. fenantren[2]) jak i zbliżona do niego budową α-naftochinolina[3]) wytwarza o-chinon. Pod-

---

[1]) Por. Ber. **41**,2581 (1908).
[2]) Gräbe, Annalen **167**,140 (1873); Anschütz i Schultz, Ann. **196**,37 (1879).
[3]) Skraup i Cobenzl. Monatsh. **4**.463 (1883).

stawiane przy azocie α,β-naftotriazole,

N N N-Aryl

podobne do fenantrenu z powodu znanej analogji rdzenia triazolowego do benzolowego, tworzą również o-chinony[1]). N-metyloindol, utleniany podchlorynem lub podbrominem, wytwarza N-metyloizatynę[2]).

Utlenianie fenantrenu na fenantrenochinon [Gräbe, l. c.]. Fenantren rozpuszczamy w 4—5 cz. wrzącego octu lodowatego i dodajemy po kropli roztworu 2—3 części bezwodnika chromowego w 5—6 cz. gorącego kw. octowego, bacząc, by temp. nie opadła poniżej temp. wrzenia. Dla dokończenia reakcji, gotujemy jeszcze przez krótki czas pod chłodnicą zwrotną, poczem odpędzamy nadmiar kw. octowego i w pozostałości strącamy wodą chinon, obok ilości niezmienionego węglowodoru i zanieczyszczeń. W celu dalszego oczyszczenia postępujemy najlepiej w następujący sposób[3]):

Wysuszony osad przemywamy zimnym eterem tak długo, aż pocznie spływać prawie bezbarwny, poczem suszymy i w 60^0 wytrawiamy roztworem kwaśnego siarczynu (o stęż., w jakim znajduje się w handlu) z dodatklem $^1/_6$ objętości alkoholu; dodatek alkoholu ułatwia rozpuszczanie się chinonu. Z roztworu strącamy chinon zapomocą kw. solnego lub sody i krystalizujemy z rozcieńczonego kw. octowego.

Utlenianie 2-N-fenil-α,β-naftotriazolu na chinon 2-N-fenil-α,β-naftotriazolu [Charrier l. c.]. Do roztworu 75 g dwuchromianu potasowego w mieszaninie 230 g stęż. kw. siarkowego i 375 cc wody, ogrzanego w 2 litrowej parownicy do 100^0, dodajemy szybko, małemi częściami 34,5 g fenilonaftotriazolu, dokładnie sproszkowanego, mieszając przytem ustawicznie. Do mieszaniny tej dodajemy małemi częściami 75 g dwuchromianu, ustawicznie

---

[1]) Charrier, Gazz. chim. ital. **54**,610 (1924).
[2]) E. Fischer, Ber. **17**,563 (1884).
[3]) Scholl, Ber, **55**,324 (1922).

mieszając i ogrzewając na wolnym ogniu, poczem na krótki czas doprowadzamy ciecz do wrzenia. Po oziębieniu przetworu, dodajemy $1/2$ litra wody, zbieramy na sączku pomarańczowo-żółty chinon i przemywamy go wodą. Surowa wydajność jest prawie teoretyczua. Krystalizować go możemy z kw. octowego. P. t. 207^0.

O wytwarzaniu bardziej złożonych chinonów i wielochinonów p. n. p.

Ann. **307**,1 (1899); **325**,54, 81 (1902) **404**,75 (1914); **411**,314, 345 (1916); Ber. **22**,531 (1889); **38**,1235 (1905); **40**,3971 (1907); **42**,1611 (1909); **47**,2526 (1914); **53**,481, 3050, (1920). O chinonach, zawierających karbonil w różnych pierścieniach, złączonych łańcuchem pośrednim p. Ann. **335**,157 (1904); Ber. **39**,3486 (1906).

Utlenianie fenantrenu na fenantrenochinon [Antschütz i Schultz l. c.] W parownicy porcelanowej ogrzewamy mieszaninę 900 g kw. siarkowego, 1500 cc wody i 300 g dwuchromianu potasowego i dodajemy 100 g fenantrenu. Gdy minie pierwsza gwałtowna reakcja, ogrzewamy ponownie, dodajemy powtórnie 300 g dwuchromianu i gotujemy przez jakiś czas. Ciecz oziębiamy, zadajemy wodą poczem zbieramy wydzielony osad chinonu, przemywamy go wodą i suszymy. Następnie mielemy go na proszek i mieszamy z stęż. kw. siarkowym. Po 24 godzinach strącamy przetwór wodą, sączymy i przemywamy nasamprzód rozc. ługiem a następnie, po wysuszeniu go, przemywamy eterem. Pozostałość wyczerpujemy w 50—50 g roztw. kwaśnego siarczynu sodowego, do którego dodano $1/6$ ob. alkoholu [Scholl, Ber. **55**,325 (1922)] a z otrzymanego rozczynu strącamy chinon zapomocą HCl lub sody; krystalizujemy go z rozc. kw. octowego. Zamiast używać siarczynu można oczyścić fenantrochinon na drodze wytworzenia związku z HNO_3 [Kehrmann i Mathisson, Ber. **35**,343 (1902)] co atoli daje gorszą wydajność.

O utlenianiu różnych podstawionych fenantrenów na chinon por. Pschorr i wspr., Ber. **32**,175, 1521 1828, 1832, (1899); **34**,4007 (1901); **35**,3119, 4415 (1902).

WYTWARZANIE NIEKTÓRYCH ZW. CHINOIDOWYCH DROGĄ UTLENIANIA

Aminofenole oraz dwuaminy można utlenić na chinonoiminy (O-R-NH) i chinonodwuiminy (HN-R-NH) lub na ich pochodne chlorowcowane, tj. chinono-chloroiminy (O-R-NCl) lub chinono-dwuchlorodwuiminy (ClN-R-NCl).

Utlenianie p-oksydwufenilaminy na fenilochinoiminę [Bandrowski, Rozpr. Ak. 18,96 (1888) i Monatsh. 9,133 (1888)]. Tlenek rtęciowy oddawany w stosunku 2 cz. na 1 cz. aminy już w zimnym, benzenowym roztworze powoduje szybkie utlenianie oksydwufenilaminy, co objawia się czerwienieniem roztworu i czernieniem tlenku rtęciowego. Dla dokończenia działania ogrzewamy przez $^1/_2$ godziny na łaźni wodnej pod chłodnicą, sączymy i parujemy do suchości. Krystaliczną, czerwoną pozostałość krystalizujemy z gorącej ligroiny. Pt. 97—98°.

Utlenianie dwufenilo-p-fenilodwuaminy $H_2N.C_6H_4.NH.C_6H_4.C_6H_5$ na bifenilochinonodwuiminę [Bandrowski, Rozpr. Ak. 17,196 (1887) i Monatsh. 68,478 (1887)]. Przez alkoholowy roztwór dwuaminy, zaprawiony poprzednio ługiem potasowym i ogrzany na łaźni wodnej, przepuszczamy powoli strumień tlenu lub dodajemy od czasu do czasu odpowiednią ilość wody utlenionej. Rozczyn pierwotnie bezbarwny przybiera barwę ciemno-czerwoną. Skoro barwa już się nie zmienia, oziębiamy roztwór i dodajemy wody. Wydzielony czerwono-brunatny związek krystalizujemy z alkoholu. P. t. 168—170°.

Prostsze związki jak chinonoiminę[1]) i chinonodwuiminę[2]) otrzymano na drodze utleniania p-aminofenolu w roztworze eterowym zapomocą suchego tlenku srebra lub p-fenilodwuaminy zapomocą tlenku srebrowego lub ołowiowego w tym samym rozczynniku. Oba związki są nietrwałe[3]).

---

[1]) Willstätter i Pfannenstiel, Ber. **37**,4607 (1904); por. Cordone Helvet. Acta **7**,956 (1924).

[2]) Willstätter i Piccard; Ber. **42**,1903 (1909).

[3]) Bandrowski, Rozpr. Ak. **19** i Monatsh. **10**,127 (1889).

Utlenianie p-aminofenolu na chininojednochloriminę [Willstätter i Mayer, B. 37,1494 (1904)]. 54 g p-aminofenolu rozpuszczamy w mieszaninie 120 cz. stęż. kw. solnego i 600 cc wody, poczem wlewamy tę ciecz cienkim strumieniem do roztworu podchlorynu sporządzonego z 90 g wodorotlenku sodowego w $^1/_2$ l wody i 75 g chloru, a rozcieńczonego następnie lodem i wodą lodową do $1^1/_2$ litra. (Potrzebną ilość Cl otrzymujemy z 455 cc kw. solnego o c. wł. 1,99 i 66,8 g nadmanganianu). Gdyby reakcja przy wlewaniu aminofenolu stawała się zbyt gwałtowna, przerywamy ją i mieszamy ciecz aż do równomiernego rozdzielenia powstałego osadu. Po skończeniu reakcji sączymy natychmiast, przemywany starannie wodą i suszymy biały przetwór na glinie porowatej. Następnie wytrawiamy go w przyrządzie ekstrakcyjnym gazoliną lub 70% alkoholem. Wydajność 40—50 g. P. t. 126°.

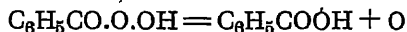
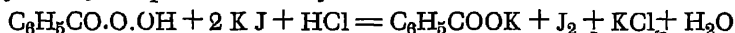
O utlenianiu różnych amin na czerń anilinową p. Ber. 40,2665 i nast. (1907); 42,2140, 4126 (1909). O utlenianiu fenoksazyn i tiodwufenilamin na sole fenoksoniowe i fenazotionowe (o czterowartościowym O wzgl. S) p. Kehrmann Ber. 34,4170 (1901); 39,922 (1906).

W kolbie litrowej rozp. 20 g suchego i sproszkowanego nadtlenku benzoilu [p. t. 140] w 300 cc. suchego toluenu, poczem ziębimy mieszaniną lodu i soli. Gdy temp. opadnie do —5° wydziela się ślad nadtlenku; bez względu na to w ciągu 5 minut wkraplamy roztwór etylanu sodowego sporządzonego z 4 g sodu i 84 cc bezwodnego alkoholu oziębionego do 0°, przyczem mieszamy silnie roztwór toluenowy. Ciecz mętnieje od wydzielonego nadbenzoesanu sodowego. Dodajemy 350—400 cc wody o 0° przyczem wydzielana sól rozpuszcza się podczas dalszego mieszania i ziębienia (toluen skłania się do tworzenia emulsji). Gdy mały dodatek wody o 0° nie powoduje już większego wyjaśnienia cieczy, przenosimy ją do oziębionego rozdzielacza i oddzielamy warstwę wodną. Wyczerpujemy nasamprzód eterem dla usunięcia benzoesanu etylowego. Po oddzieleniu eteru otrzymujemy roztwór wodny, który powinien być wolny od zmętnienia (nienaruszonego) nadtlenku benzoilu. Oziębiamy go lodem i solą i wkraplamy do niego oziębiony roztwór składający się z 9 cz. kw. siarkowego c. wł. 1,84 i 90 cz. wody. Wkraplanie trwać powinno również 5 minut, przyczem silne oziębienie i mieszanie powinno wykluczyć wydzielanie się gazu; również nie powinien się tworzyć osad (zmętnienie). Wydzielony kw. nadbenzoesowy tworzy oleistą ciecz.: wyczerpujemy go dwukrotnie

zapomocą 100 cc oziębionego chloroformu. Roztwór chloroformowy suszymy zapomocą siarczanu sodowego, poczem jest zdatny do dalszego użytku. Mniej dobrze użyć można roztworu eterowego. Oznaczenie tlenu czynnego, wydzielonego według równania

$$C_6H_5CO.O.OH = C_6H_5COOH + O$$

odbywa się w sposób wskazany równaniem:

$$C_6H_5CO.O.OH + 2\,KJ + HCl = C_6H_5COOK + J_2 + KCl + H_2O$$

czyli że 16 g czynnego tlenu odpowiada 2×127 g jodu. Niech 0,5 cc wynosi tę część badanego roztworu chloroformowego, który wlewamy do 10% roztworu jodku potasowego zakwaszonego kilkoma kroplami kw. solnego, V zaś niech oznacza objętość całego roztworu chloroformowego a ilość $n/_{10}$ podsiarczynu sodowego zużytego do związania jodu niech wynosi n cc, to ciężar czynnego tlenu (p) obliczamy z wzoru $p = n\ V.\frac{0{,}0008}{0{,}5}$ [Levy i Lagrave, Bull. Soc. Chim. (4) **37**, 1397 (1926)].

Do roztworu chloroformowego zw. etylenowego, oziębianego do 0° wlewamy kroplami wśród mieszania roztworu kw. nadbenzoesowego. Po pewnym czasie, gdy reakcja ukończona, przemywamy mieszaniną 10% roztworem sody, suszymy ją i wyodrębniamy z niej tlenek.

REAKCJE INTRAMOLEKULARNEGO UTLENIENIA I DEHYDROGENACJI

Związki hydroaromatyczne.

Węglowodory hydroaromatyczne można zamienić na aromatyczne działaniem chlorowców. N. p. jod wytwarza w nikłej wydajności cymol z pinenu,[1] a karwakrol z kamfory[2]. Działaniem bromu w obecności bromku glinowego otrzymano z hydrowanych alkilobenzenów bromowane alkilobenzeny[3]) sześciohydrobenzen zaś pod długotrwałem działaniem bromu w temp. 150—200^0 wytwarza czterobromobenzen[4]. W szeregu pierściennych terpenów stosowano bardzo często t. zw. metodę wyczerpującego bromowania[5]. Polega ona na tem, że przyłączamy do tych związków bromowodór, a wytworzone połączenia bromujemy, w celu przeprowadzenia ich w bromowane pochodne cyklosześciometylenu. Te ostatnie związki zamieniamy na aromatyczne, na drodze redukcji cynkiem i kwasem. Pochodne tlenowe związków hydroaromatycznych ulegają również wyczerpującemu bromowaniu[6].

Zamiana karwestrenu na p-cymol [Baeyer i Villinger, Ber. 31,1401]. Karwestren, zadany 10 cz. kw. octowego, nasyconego bromowodorem, po kilku dniach ciągłego mieszania tworzy krystaliczny przetwór addycyjny. Wylewamy mieszaninę na lód i zebrane kryształy przemywamy wodą; 13,8 g suchego, sproszkowanego przetworu

---

1) Kekulé, Ber. **6**,437 (1873).
2) Kekulé i Fleischer, Ber. **6**,935 por. Ber. **16**,2259 (1883).
3) Markownikow, Compt. rend. **115**,440 (1892); Ber. **25** Ref. 857; Konowałow, Ber. **20** Ref.; 571 (1887).
4) Zieliński, Ber. **34**,2803 (1901).
5) Baeyer i Villinger, Ber. **31**,1401, 2076 (1898); **32**,2803(1899).
6) Por. Baeyer i Seuffert, Ber. **34**,40 (1901); Kötz, Ann. **358**,183 (1907).

wprowadzamy małemi częściami do 42 g bromu, oziębionego lodem, a gdy minie gwałtowna reakcja, dodajemy dalsze 42 g bromu. Po 2 godzinach dodajemy małemi częściami 1,4 g jodu i pozostawiamy przez 3 dni. Naczynie, w którem odbywa się reakcja, zamykamy rurką, zawierającą chlorek wapniowy. Po ukończeniu reakcji wylewamy mieszaninę na lód i roztwór kwaśnego siarczynu, poczem wyczerpujemy ją eterem. Roztwór eterowy przemywamy kolejno rozczynem dwusiarczynu i sody i suszymy chlorkiem wapniowym. W celu przeprowadzenia redukcji, rozcieńczamy przesączony roztwór połową objętości bezwodnego alkoholu, oziębiamy mieszaniną oziębiającą i zadajemy kolejno małemi ilościami pyłku cynkowego i świeżo sporządzonego alkoholowego roztworu chlorowodoru; reakcja, zbyt pospiesznie przeprowadzona, powoduje żywiczenie. Gdy wodór, zrazu zużywany, pocznie się żywiej wydobywać, dodajemy znaczniejszą ilość cynku i alkoholowego roztworu chlorowodoru i pozostawiamy przetwór przez kilka godzin w mieszaninie oziębiającej. Następnie dodajemy wody, wyczerpujemy eterem, przemywamy eter wodą i roztworem sody, poczem suszymy go węglanem potasowym. Po oddestylowaniu eteru, rozpuszczamy pozostały olej w 140 g alkoholu i redukujemy zapomocą 20 g sodu. Wyodrębniamy węglowodór, wytrząsamy tak długo z lodowo zimnym roztworem nadmanganianu, aż próbka, rozpuszczona w alkoholu, w ciągu 2 minut nie odbarwia nadmanganianu. Usunąwszy w ten sposób domieszki nienasyconych węglowodorów, oddzielamy od roztworu nadmanganianu i destylujemy cymol w parze wodnej.

Zmiana 3-metylo-Δ_2-ketocykloheksenu na m-krezol [Knoevenagel, Ann. **281**,98 (1894)] Wspomniany metylocykloheksenon przyłącza łatwo brom, tworząc nietrwały dwubromek; reakcję tę wykonywamy w roztworze dwusiarczku węgla. Odpędziwszy dwusiarczek, dodajemy kw. octowego, ogrzewamy przez jakiś czas na łaźni wodnej, a następnie szybko zagotowujemy. Kwaśny roztwór alkalizujemy, wyczerpujemy eterem zanieczyszczenia, poczem wodny roztwór zakwaszamy kw. solnym i wyczerpujemy m-krezol eterem.

Dehydrogenację węglowodorów.

Dehydrogenację można uskutecznić zapomocą ogrzewania z bezwodnym siarczanem miedzi w temp. około 250°[1]; u hydrowanych ketonów pierściennych można tę reakcję wykonać niekiedy zapomocą chlorku żelazowego[2]) lub ogrzewając z stęż. kw. siarkowym[3]). Dehydrogenację można również wykonać zapomocą destylacji nad ogrzanym tlenkiem ołowiawym[4]).

Przykładem dehydrogenacji na drodze pirogenicznej jest:

Otrzymywanie acenaftylenu z acenaftenu [Dziewoński i Leyko, Bull. intern. Ac. 1916,161]. Z retorty, zawierającej acenaften, przeprowadzamy pary tegoż węglowodoru, w strumieniu bezwodnika węglowego, przez rurę kwarcową, długości 85 cm, ogrzaną do czerwonego żaru. Już na początku pirogenicznej destylacji powstają w rurze ciemno-czerwone pary, które w odbieralniku skraplają się na ciecz, rychło się krystalizującą. Przetwór reakcji wyczerpujemy wrzącym, rozcieńczonym alkoholem (aż do 40% zawartości wody) przyczem głównie rozpuszczamy acenaftylen, oddzielając go w ten sposób od trudniej rozpuszczalnego acenaftenu. Dalsze oczyszczanie acenaftylenu odbywa się na drodze frakcjonowanej krystalizacji z alkoholu (jak wyżej), oraz krystalizacji pikrynianu, który jest znacznie trudniej rozpuszczalny w alkoholu oraz benzenie, aniżeli pikrynian acenaftenu. P. t. pikrynianu 203—204°, wolnego acenaftylenu 93—94°.

Zieliński stwierdził[5]), że na drodze katalitycznej można łatwo dehydrować węglowodory hydroaromatyczne, przeprowadzając je nad gąbką platynowaną, lub platynowanym albo palladowanym azbestem, w temperaturze 300°.

Silniej działa katalizator, sporządzony w następujący sposób[1]): 10—12 g czynnego węgla,[2]) w ilości, wystarczającej na 30—40 cm długości rury do spalań, rozrabiamy gruntownie

---

[1]) Brühl, Ber. **24**,3374 (1891); **25**,143 (1892).
[2]) Rabe i Pollock, Ber. **45**,2926 (1012).
[3]) Wallach, Ann. **324**.91 (1902).
[4]) Blumenthal, Ber. **7**,1092; Borsche, Ber. **41**,2203 (1908).
[5]) Ber. **44**,3121 (1911); **52**,1575 (1919).

wodą, zadajemy roztworem chlorku platynowego w tej ilości, by otrzymać węgiel o 0,2% zawartości platyny i ogrzewamy przez kilka godzin na łaźni do 50°. Po ochłodzeniu dodajemy roztworu sody aż do zalkalizowania, a następnie, kroplami, roztworu wodzianu hydrazyny. Ilość hydrazyny, potrzebną do redukcji, stwierdzamy zapomocą nadmanganianu w próbce roztworu, mającego ulec redukcji. Węgiel pozostawiamy przez 2 godziny na letniej łaźni następnie przemywamy gorącą wodą aż do usunięcia alkaljów i chloru, poczem wyciskamy go na bibule i suszymy przez 1/2 dnia w eksykatorze próżniowym. Wypełniwszy następnie eksykator tlenem, pozostawiamy w nim węgiel przez 2 dni. Katalizator, w ten sposób przyrządzony, dehydrogenizuje łatwo i kompletnie 20 g dekahydronaftalenu przy jednorazowej destylacji przez ogrzaną rurę. O działaniu palladu w zwyczajnej temp. p. Wieland, Ber. 45,484 (1912). Rozdrobniony nikiel, otrzymany z tlenku na drodze redukcji wodorem poniżej 700°, wytwarza w 350° anilinę z cykloheksylaminy[3]), w temp. zaś 300° acenaftylen z acenaftenu[4]).

Kwasy karbonowe, szeregu hydroaromatycznego, poddaje się dehydrogenacji działaniem bromu, nadmanganianu[5]), żelazicyjanku[6]) lub katalizatorów. Rzadziej stosujemy inne czynniki, wymienione w poprzednim ustępie[7]).

Otrzymanie kwasu p-toluilowego z kwasu Δ_1-czterohydro-p-toluilowego [Einhorn i Willstätter, Ann. 280,88 (1894)]. Do rury bombowej wkła-

---

1) Kaffer, Ber. **57**.1261 (1924); por. Zieliński i Turowa-Pollak, Ber. **58**,1295—1299; Diels i Gädke, Ber. **58**,1231 (1925).
2) Według pat. niem. 310092, Kl. 120 (1916); por. Förster i Drude, Ber. **56**,2245 (1923).
3) Sabatier i Gaudion, Compt. rend. **165**,309 (1917).
4) Giosvani, Comp. rend. **179**,1269 (1924).
5) Por. Ann. **251**,292 (1889).
6) Herrmann, Ann. **211**,328 (1882); Baeyer, Ann. **245**,184 (1888); Herb, Ann. **258**,49 (1890).
7) Siarczan miedzi: Markownikow, Ber. **25**,3359 (1892); hydroksylaminy: Jeanrenaud, Ber. **22**,1282 (1889); kwas siarkowy: Baeyer, Ann. **166**,325 (1873).

damy około $^{3}/_{4}$ g czterohydrokwasu i zatopioną kuleczkę, zawierającą brom, w ilości około 4 równoważników na mol kw. Rurę zatapiamy, wstrząsaniem rozbijamy naczyńko z bromem i ogrzewamy przez 2 godziny do 200^0; w rurze wytwarza silne ciśnienie bromowodoru. Zawartość jej rozpuszczamy w sodzie i zadajemy ostrożnie roztworem nadmanganianu aż do utrzymania się zabarwienia, poczem dodajemy kwaśnego siarczynu, zakwaszamy i wyczerpujemy eterem. Ponieważ przetwór zawiera związki, powstałe przez podstawienie bromem, przeto rozpuszczamy go w sodzie i działamy nań przez kilka godzin amalgatem sodowym w temp. łaźni wodnej. Wydzielony kw. mineralnym kw. p-toluilowy krystalizujemy z alkoholu. P. t. 177—179^0. Gorszą wydajność otrzymujemy z izomerów o- i m-.

Zamiana kwasu dwuhydrokuminowego na kwas kuminowy [Baeyer i Villinger, Ber. 29,1927 (1896)].

Do roztworu 1 mola kw. dwuhydrokuminowego w dużym nadmiarze 10% ługu sodowego, wlewamy wodny roztwór 6 moli żelazicyjanku potasowego i gotujemy przez godzinę. Po zakwaszeniu wyczerpujemy eterem, eter odpędzamy, pozostałość rozpuszczamy w sodzie i poddajemy działaniu nadmanganianu, jak w poprzednim przykładzie. Po użyciu kwaśnego siarczynu i zakwaszeniu, wyczerpujemy ponownie eterem i odparowawszy eter, krystalizujemy kw. kuminowy z rozcieńczonego alkoholu. P. t. 116—118.^{0}

Zamiana kwasu sześciohydrobenzoesowego na kwas benzoesowy [Zieliński i Uklońskaja, Ber. 45,3677 (1912)].

W rurze szklanej, połączonej z odbieralnikiem, umieszczamy czerń platynową i przepuszczamy wodór, aż do wydalenia powietrza. Następnie ogrzewamy rurę do 300^0, przerywamy dopływ wodoru, wytwarzamy pompą ciśnienie 20—25 mm i przepuszczamy pary estru kw. sześciohydro-benzoesowego, utrzymując podane warunki. W odbieralniku zbiera się ester kwasu benzoesowego.

Dehydrogenacja zasad heterocyklowych

Działanie bromu nie zapewnia dobrej wydajności; tworzą się przytem w poważniejszej ilości pochodne bromowe[1]). Zapomocą jodu można z esterohydrochinoliny otrzymać chinolinę[2]) a z hydrohydrastyniny, hydrastyninę[3]); metoda ta zawodzi jednak u izochinoliny i piperydyny.[4]) Z innych stosowanych czynników, wymienić należy kwas siarkowy[5]), nitrobenzen[6]), octan srebrowy i rtęciowy[7]), jakoteż destylację z pyłkiem cynkowym[8]).

Bardzo rozdrobniony nikiel, otrzymany przez redukcję tlenku wodorem poniżej 700⁰, przeprowadza w 350⁰ piperydynę w pirydynę, a hydrochinoliny w chinolinę w sposób znacznie dogodniejszy, niż zapomocą wspomnianych czynników[9]). Związki dwuhydropirydynowe, dające się otrzymać syntezą Hantzscha, utleniają się na pirydynowe działaniem kw. azotawego[10]); sama dwuhydrokollidyna jest jednak odporna na to działanie.

Utlenianie estru dwuhydrokollidyno-dwukarbonowego na ester kollidynodwukarbonowy [Hantzsch l. c.].

Do starannie chłodzonej wodą mieszaniny równej ilości powyższego estru i alkoholu etylowego, wprowadzamy tak długo „gazowy kw. azotawy", aż próbka całkowicie rozpuszcza się w rozcieńczonym kw. solnym. Po odpędzeniu alkoholu, dodajemy rozcieńczonego roztworu sody aż do reakcji alkalicznej, a wydzielony w postaci oleistej ester kollidyno-dwukarbonowy suszymy węglanem potasowym i destylujemy. T. wrz. 308—310⁰.

---

1) Hofmann, Ber. **12**,984 (1879); **16**,586 (1883); Königs, Ber. **16** [736]; Ladenburg, Ann. **211**,328 (1882).
2) Schmidt, Archi. Pharm. **237**,563 (1889).
3) Pat. niem. 267272 (1913).
4) Schmidt l. c.
5) Königs, Ber, **12**,2342 (1879).
6) Lellmann i Reusch, Ber. **22**,1390 (1889).
7) Tafel, Ber. **25**,1622 (1892).
8) Hofmann, Ber. **17**,825 (1884).
9) Sabatier i Gaudion, Compt. rend. **165**,309 (1917).
10) Hantzsch, Ann. **215**,21 (1882); por. Ber. **16**,1607 (1883); **24**,1668 (1899); Ber. **36**,808 (1903); **37**,3645 (1904); **40**,4603 (1907); **41**,1134 (1908).

Poniżej podajemy kilka przykładów dehydrogenizacji różnych związków heterocyklowych.

Utlenianie 2,5-dwuhydro-2,5-dwuetylo-3,6-dwufenilopirazyny na 2,5-dwuetylo-3,6-dwufenilopirazynę [Hildesheimer, Ber. **43**,2799 (1910)]. Chlorowodorek dwuhydrozwiązku rozpuszczamy w kwasie octowym i dodajemy do niego po kropli kwasu azotowego, przyczem barwa czerwona zamienia się na żółtą. Wytrącamy wodą i krystalizujemy z alkoholu[1].

Utlenianie czterohydrochinoksaliny na chinoksalinę [Merz i Ris, Ber. **20**,1194 (1887)]. Do roztworu 4 g hydrowanego związku w ciepłej wodzie dodajemy roztworu 15 g wodorotlenku potasowego i 50 g żelazicyjanku potasowego. Przesączony przetwór reakcji wyczerpujemy eterem i eter odparowujemy. Pozostałość rychło krystalizuje; oczyszczamy ją zapomocą destylacji w strumieniu wodoru. Wydajność chinoksaliny dochodzi do 65%.

Utlenianie N-fenilopirazolidyny na N-fenilopirazolinę [Michaelis i Lampe, Ber. **24**,3739 (1891)]. Związek powyższy, utleniający się już na powietrzu, utleniamy w roztworze eterowym zapomocą tlenku rtęciowego[2].

Utlenianie dwuhydrocynnoliny na cynnolinę [Busch i Rast, Ber. **30**,524 (1897)]. Dwuhydrocynnolinę gotujemy w roztworze benzolowym przez kilka godzin z 20 krotną ilością świeżo sporządzonego tlenku rtęciowego. W przesączu strącamy chlorowodorek cynnoliny alkoholowym roztworem chlorowodoru.

Utlenianie dwuhydrochinaldyny na chinaldynę [Heller, Ber. **44**,2109 (1911)]. 0,5 g dwuhydrochinaldyny rozpuszczamy w 5 g kwasu octowego i dodawszy roztworu 1,5 g bezwodnika chromowego w 5 cc wody, ogrzewamy przez 1/2 godziny na łaźni wodnej. Po ochłodzeniu, krystalizuje chromian chinaldyny.

---

[1]) O utlenianiu innych hydropirazyn działaniem kwasu azotawego, azotowego lub bromu p. Ber. **40**,4603 (1907); **41**,1134 (1908).

[2]) O utlenianiu innych pochodnych zapomocą bromu lub chlorku żelazowego p. Ber. **25**,764 (1892); **26**,120 (1893) Ann. **273**,228 (1893).

Utlenianie dezoksyteobrominy na 3,7-dwumetylo-2-oksypurynę [Tafel, Ber. **32**,3201 (1899)]. Roztwór 6 g bezwodnej dezoksyteobrominy w 60 g kw. octowego lodowatego ziębimy aż do częściowej krystalizacji kw. poczem dodajemy małemi częściami 9,6 g tlenku ołowiawego wśród ustawicznego mieszania i ostrożnego ziębienia, tak, by stale pewna część kwasu była skrystalizowana. Po przesączeniu od resztek tlenku, rozcieńczamy podwójną ilością wody, strącamy ołów siarkowodorem i przesącz parujemy do sucha. Sproszkowany przetwór suszymy w 40° i krystalizujemy z wody przy użyciu węgla kostnego.

Utlenianie czterohydrokarbazolu na karbazol [Borsche, Ann. **359**,74 (1908)]. W rurze do analizy elementarnej, na przestrzeni 10 cm, umieszczamy kawałeczki pumeksu, powleczone tlenkiem ołowiawym następnie wkładamy związek mający ulec dehydrogenacji, dokładnie wymieszany z tlenkiem ołowiawym, a resztę rury, z wyjątkiem końcowych 10—15 cm, wypełniamy znów pumeksem, powleczonym tlenkiem ołowiawym. Niewypełniona część rury wystaje z pieca i uchodzi do kolbki, stanowiącej odbieralnik. Rurę ogrzewamy tak samo, jak przy analizie elementarnej, t. j. rozpoczynając współcześnie od obu jej końców, a zbliżając się płomieniami ku miejscu, zawierającemu badane ciało. Gdyby przetwór, otrzymany na tej drodze, zawierał jeszcze związek hydrowany, należy całe postępowanie ponowić. Surowy karbazol zamieniamy na pikrynian, a ten rozkładamy amonjakiem.

Wytwarzanie pierścienia na drodze dehydrogenacji cząsteczki

Z pomiędzy licznych przykładów podobnych syntez, przytaczamy najważniejsze.

Synteza chinoliny z aniliny, gliceryny i kwasu siarkowego, w obecności czynnika utleniającego, polega na przejściowem wytwarzaniu akroleinoaniliny $C_6H_5 . N : CH. CH : CH_2$[1]) lub

---

[1]) Skraup, Monatsh. **1**,316 (1880); **2**,141 (1881); Ber. **14**.1002 (1881).

aldehydu anilinopropionowego $C_6H_5 . NH . CH_2 . CH_2 . CHO$[1]). Skraup używał jako czynnika utleniającego nitrobenzenu lub homologu, odpowiadającego użytemu aminowi; ulega on redukcji na aminę.

Synteza chinoliny podług Skraupa[2]). 24 g nitrobenzenu (lub 26 g o-nitrotoluenu), 38 g aniliny (lub 38 g o-toluidyny) oraz 120 g gliceryny mieszamy z 100 g stężonego kw. siarkowego, poczem ogrzewamy na łaźni piaskowej pod chłodnicą zwrotną aż do rozpoczęcia żywszej reakcji, której gwałtowność miarkujemy przez czasowe zdjęcie naczynia z łaźni. Następnie ogrzewamy do wrzenia przez 2 godziny. Po odpędzeniu nitrobenzenu parą wodną alkalizujemy przetwór i destylujemy z parą wodną anilinę i chinolinę. Mieszaninę tych zasad dwuazujemy w kwasie solnym i wlewamy do wrzącego 10% kwasu siarkowego; po zalkalizowaniu ługiem, destylujemy chinolinę z parą wodną. Wydajność dochodzi do 75%.

Wydajność maleje z wzrostem ciężaru molekul. aminy, a u nitroanilin wynosi około 10%. Nieporównanie lepszą wydajność zapewnia modyfikacja tej metody, podana przez Knueppla[3]), polegająca na użyciu kwasu arsenowego, jako czynnika utleniającego.

Synteza p-nitrochinoliny (Knueppel l. c.) 116 g kwasu arsenowego, 220 g stężonego kw. siarkowego, 240 g gliceryny i 112 g p-nitroaniliny ogrzewamy pod chłodnicą zwrotną aż do rozpoczęcia reakcji, której gwałtowność miarkujemy przez wyjęcie naczynia z łaźni piaskowej. Po ustaniu gwałtownej reakcji, ogrzewamy jeszcze przez $2^1/_2$ do 3 godzin do słabego wrzenia, poczem rozcieńczamy wodą i pozostawiamy na kilkanaście godzin. Po przesączeniu zadajemy ciecz ługiem sodowym aż do reakcji alkalicznej. Wydzieloną gęstwę krystaliczną zbieramy, rozpuszczamy w rozcieńczonym kwasie solnym i gotujemy z węglem kostnym przez 3—4 godzin. Z gorącego prze-

---

[1]) Blaise i Maire, Bull. soc. chim. (4) **3**,667 (1908).
[2]) Skraup, l. c.
[3]) Ber. **29**,703 (1896).

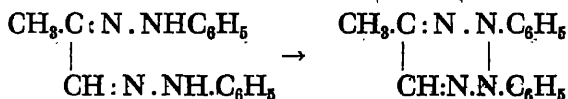
sączu strącamy amonjakiem p-nitrochinolinę. O ile nie jest zupełnie bezbarwna, to gotujemy ją w roztworze alkoholowym z węglem, a po przesączeniu rozcieńczamy wodą aż do zmętnienia. Wydajność 98 g.

O użyciu do tej reakcji chlorku cynowego. siarczanu cynawego lub żelazawego, oraz tlenku żelazowego p. Chem. News. **117**,346 (1918), **121**,205 (1920).

Przy syntezie chinaldynowej Döbnera i Millera[1]) dehydrogenacja odbywa się bezwątpienia w ten sposób, że zarówno aldehyd, biorący udział w reakcji, jak i wytworzona pochodna chinolinowa, działają jako czynniki utleniające.

Synteza chinaldyny [według Erdmanna, Anleitung zur Darstellung organ. Präparate]. Rozpuszczamy 420 g chlorowodorku aniliny w 1 litrze wody dodajemy roztworu 250 g paraldehydu w 1 litrze wody i pozostawiamy na przeciąg 7 dni. Następnie odparowujemy i stapiamy pozostałość z 210 g chlorku cynkowego, w retorcie, umieszczonej w łaźni olejnej, o temp. 250°. Po zobojętnieniu destylujemy chinaldynę w strumieniu pary wodnej. Wydajność wynosi 133 g.

Utlenianie osazonów na osotetrazyny np.

$$\begin{array}{c} CH_3.C:N.NHC_6H_5 \\ | \\ CH:N.NH.C_6H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ |\quad\quad | \\ CH:N.N.C_6H_5 \end{array}$$

odbywa się działaniem dwuchromianu w kwasie octowym, żelazicyjanku lub azotanu amilowego[2]).

Utlenianie osazonu metyloglioksalu na metyloglioksalo-osotetrazon. [Pechmann, Ber. **21**,2755 (1888)]. Osazon (dający się otrzymać z estru acetylooctowego) utleniamy w ten sposób, że 5 części jego ogrzewamy na łaźni wodnej z 4 cz. dwuchromianu, rozpuszczonego w 20 cz. wody i 5 cz. kw. octowego 50%.

---

[1]) Ber. **14**,2812 (1881); **15**,3075 (1882); **24**,1720 (1890); **25**,2072 (1892).

[2]) Pechmann, Ber. **21**,2755 (1888); **26**,1045 (1893); **33**,665 (1900).

Osazon zabarwia się silnie na brunatno-czerwono, a przejrzysta ciecz mętnieje wśród wywiązywania się gazu; w tym stadjum reakcji ogrzewamy jeszcze przez kilką minut. Czas trwania reakcji przy użyciu 20—30 g osazonu wynosi 1/2 godziny. Zebrany tetrazon suszymy na glinie i krystalizujemy z gorącego alkoholu. P. t. 106—107°.

O wytwarzaniu osotetrazonów z odpornych osazonów p. literaturę.[1]).

Wytworzenie nowego pierścienia odbywa się przy ogrzaniu o-aminobenzofenonu z 4 cz. tlenku ołowiowego do temp. 350—360°; powstaje akrydon w wydajności 50%[2]). Reakcje tego rzędu zachodzą również pod działaniem kontaktowem rozżarzonego drutu platynowego na pary pochodnych benzenu[3]). Powstaje tedy: z dwubenzylu antracen, z benzyloaniliny akrydyną, z o-dwutolilu fenantren, z dwufeniloaminy karbazol. Wewnątrz-cząsteczkowe kondensacje zachodzą również pod dehydrogenacyjnem działaniem chlorku glinowego[4]).

Wytwarzanie 4,5,8,9-dwubenzo-3,10-pirenochinonu z 1,4-dwubezoilonaftalenu [Scholl i Neumann, Ber. 55,118]. Dokładnie sproszkowaną mieszaninę 4 g dwubenzoilonaftalenu i 40 g świeżego, bezwodnego chlorku glinowego, umieszczamy w szerokiej próbówce, wprowadzamy do niej mieszadło i zabezpieczamy przed wtargnięciem wilgoci. Mieszając ustawicznie, ogrzewamy na łaźni do 130°, przyczem mieszanina topi się, czerwienieje i wydziela chlorowodór. Po godzinie przestajemy mieszać, obniżamy temp. do 100—110° i utrzymujemy ją na tej wysokości przez 24 godzin. Ostudzony przetwór zadajemy lodem i rozcieńczonym kw. solnym, zbieramy osad na sączku, przemywamy go wodą i suszymy. Po wysuszeniu i sproszkowaniu wytrawiamy go eterem dla usunięcia niezmienionego materjału, a następnie krystalizujemy go z nitrobenzenu i sublimujemy pod zmniejszonem ciśnieniem w rurze do spalań. Wydajność wynosi 5%.

---

1) Stollé, J. prakt. chem. (2) **68**,469 (1903); **78**,546 (1909).
2) Gräbe i Ullman, Ber. **27**,3484 (1894).
3) H. Mayer i Hofmann. Monatsh. **37**,681 (1916).
4) Scholl i współpr. Ber. **43**,1737, 2202 (1910); **55**,109, 118, 324. 330 (1922); Ann. **394**,111 (1912); **398**,82; Monatsh. **33**,1 (1912).

Przetwory dehydrogenacyjnej kondensacji międzycząsteczkowej ulegają nieraz w dalszym ciągu dehydrogenacji śródcząsteczkowej (p. niżej, n. p. Dziewońskiego synteza rubicenu).

Międzycząsteczkowe kondensacje drogą utlenienia lub dehydrogenacji

Kondensacja zachodzić może na drodze sprzężenia dwuch równych grup, jak metylowej, metylenowej, acetylenowej, rodnika aromatycznego lub też różnych grup, n. p. sprzężenia rodnika aromatycznego z grupą metylową, sprzężenia atomu węgla z atomem azotu, lub siarki.

Sprzężenie grup metylowych. Grupy metylowe pochodnych benzenu ulegają tej reakcji działaniem pironadsiarczanu[1]; otrzymujemy zatem na tej drodze dwufeniloetan i jego pochodne. Dłuższe grupy, jak etylowa, reagują węglem, złączonym bezpośrednio z pierścieniem (z etylobenzenu, powstaje α,α_1-dwumetylodwubenzyl): w przeważnej jednak mierze ulegają odmiennemu działaniu utleniającemu, a mianowicie wytwarzają aldehydy i kwasy. Grupa nitrowa jako podstawnik pierścienia udaremnia sprzęganie grup metylowych nie przeszkadza mu zaś grupa nitrylowa i karbonowa. Grupy metylowe związków alifatycznych tylko wyjątkowo reagują w opisany sposób; tak n. p. z kw. octowego można otrzymać kw. bursztynowy w wydajności 1,6%.

Otrzymywanie dwufeniloetanu z toluenu [Moritz i Wolffenstein, Ber. **32**,433]. Mieszaninę, złożoną z 30 g toluenu, 44 g pironadsiarczanu i 550 g wody ogrzewamy w łaźni wodnej, ustawicznie mieszając. Po 3—4 godzinach pironadsiarczan zostaje zużyty. Zbieramy wtedy warstwę oleistą, suszymy ją chlorkiem wapniowym i frakcjonujemy. Po oddzieleniu toluoenu i aldehydu benzoesowego, zbieramy frakcję wrzącą w 270—280°, przemywamy ją w roztworze eterowym rozczynem sody i po odpędzeuiu eteru, krystalizujemy dwubenzyl z alkoholu.

---

[1]) Wolffenstein i współpr., Ber. **32**,432, 2531 (1899); **34**,2423 (1901); **37**,3215, 3221 (1904).

Podobne działanie wywierają podchloryny:

Otrzymywanie kwasu 0,0'-dwusulfonowego p,p[1]-dwunitrodwubenzylu [Green i Wahl, Ber. 30,3098 (1897)]. 100 g p-nitrotolueno-sulfonianu sodowego rozpuszczamy w 1 l. ciepłej wody, dodajemy 500 cc, 30%-go ługu sodowego, poczem, utrzymując temp. 40—50° i mieszając silnie, wlewamy powoli 200 cc roztworu podchlorynu sodowego o 7% czynnego chloru. Należy ostrożnie dodawać NaOCl, by nie wystąpiło zabarwienie cieczy. Dodawszy całą ilość podchlorynu mieszamy dalej i badamy zapomocą jodku potasowego i skrobi. Gdy reakcja jest już bardzo słaba, rozcieńczamy 2 litrami zimnej wody, zbieramy wydzieloną sól sodową i przemywamy ją roztworem NaCl. Rozpuszczamy ją następnie w zimnej wodzie i dodajemy roztworu nadmanganianu, aż do utrzymywania się słabego zabarwienia (utlenianie domieszek związku stylbenowego) poczem sączymy i wysalamy sól sodową. Z roztworu tej ostatniej strącamy wolny kw. sulfonowy kwasem solnym. O ile reakcja odbywa się w słabszym roztworze ługu przy użyciu nadmiaru podchlorynu, to powstaje analogiczna pochodna stylbenowa.

Sprzężenie grup CH_3 może nastąpić również na drodze katalitycznej dehydrogenacji. N-metylo-o-toluidyna w stanie pary w temp. 330° w zetknięciu z Ni dają indol[1]).

Sprzęganie grupy CH_3 z rodnikiem aromatycznym.

Na str. 9 wspomniano o działaniu MnO_2 i roztworu kw. siarkowego w kw. octowym na grupy metylowe i mechanizmie tej reakcji, doprowadzającej do związków dwufenilometanowych (tamże literatura). Z toluenu otrzymano na tej drodze o- i p-tolilofenilometan w 39% teor. wydajności, a z mezytylenu 11% pięciometylo-dwufenilometanu.

Sprzęganie grup metylenowych.

Proces ten zachodzi u t. zw. kwaśnych grup CH_2, to jest takich, które sąsiadują z grupami nienasyconemi i to albo pod po-

[1]) Sabatier i Gaudion, Chem. Zentr. **1918**, I, 268; Garrasco i Padoa, Chem. Zentr. **1906**, II, 683.

średniem działaniem czynnika utleniającego, albo pod działaniem jodu na przetwory substytucji sodem.

Utlenianie kw. barbiturowego na kw. hydurylowy (Biltz i Heyn, Ber. 52,1303 (1919)]. Do roztworu 3 g kw. barbiturowego w 60 cc wrzącej wody dodajemy drobnemi częściami gorącego roztworu 1,8 g nadmanganianu w 60—80 cc wody i ogrzewamy przez 10 min. na wrzącej łaźni wodnej. Sączymy, przesącz zakwaszamy kw. octowym i parujemy do suchości. Pozostałość rozpuszczamy w 20 cc wrzącej wody' z której krystalizuje się około 2,5 g hydurylanu potasowego.

Otrzymywanie estru kw. dwuacetylobursztynowego z estru acetylooctowego [Knorr i Haber, Ber. 27,1151 (1894)]. Do 23 g sodu użytego w postaci cienkiego drutu, dodajemy w obszernej kolbie 2 litry eteru, destylowanego z nad sodu, oraz 130 g estru acetylooctowego. Część eteru, która w czasie reakcji przedestyluje, wlewamy od czasu do czasu z powrotem do kolby. Wywiązuje się wodór a po 1—2 godzinach ustaje żywsza reakcja, a mianowicie z tego powodu, że wolny metal zostaje osłonięty związkiem organicznym. Zamykamy tedy naczynie korkiem i wstrząsamy niem silnie, przez co pozostały sód ponownie wchodzi w reakcję. Gdy sód zostanie zupełnie zużyty, dodajemy małemi częściami 110 g jodu, rozpuszczonego w eterze. Skoro dodawany jod przestanie się natychmiast odbarwiać, sączymy roztwór, odpędzamy eter, a krystaliczną pozostałość suszymy na glinie i krystalizujemy z 50% kw. octowego, lub alkoholu.

Przykłady analogicznych syntez Ann. **214**,68 (1882); Ber. **47**.292 (1915).

Otrzymywanie dwubifenilenoetenu z fluorenu [Gräbe i Stindt, Ann. 291,2 (1896)]. 25 g fluorenu, zmieszanego z 100 g tlenku ołowiawego, umieszczamy w metalowym tyglu i zanurzamy do łaźni olejnej, szybko ogrzanej do 250°. W ciągu godziny powoli podnosimy temp. do 310°, poczem, mięszając zawartość tygla, utrzymujemy temp. łaźni przez 1—1½ godziny około 310°.

(Tygiel możemy nakryć szkiełkiem, mającem otwór dla mieszadła). Po tym czasie podnosimy temp. i utrzymujemy ją przez 1/2 godziny na 350—360°. Po ochłodzeniu do 150° wrzucamy tygiel do zimnej wody, odłączamy zestaloną prażonkę (około 121 g) i po wysuszeniu jej wytrawiamy związki organiczne dwusiarczkiem węgla. Po oddestylowaniu go, rozpuszczamy pozostałość w benzenie i dodajemy 15 g kw. pikrynowego w roztworze benzenowym. Wydzielony pikrynian przemywamy benzenem i rozkładamy amonjakiem. Wydajność około 12 g. Krystalizować z kw. octowego lub mieszaniny chloroformu i alkoholu[1]).

Otrzymywanie dekacyklenu (trójnaftylenobenzenu) z acenaftenu [Dziewoński i Suknarowski, Bull. Ac. Cracovie 1917 str. 249]. 10 g acenaftenu, zmieszanego z 3,5 g tlenku ołowiawego, ogrzewamy w zatopionej rurze przez 3—4 godzin do 370—380°. Powstały przetwór uwalniamy od wody i alkoholem wygotowujemy niezmieniony acenaften. Wytrawiając następnie zimnym benzenem, usuwamy pewną ilość bezpostaciowych zanieczyszczeń. Pozostałość wygotowujemy następnie benzenem i kumolem; w pierwszym rozpuszcza się przeważnie fluorocyklen (czteronaftyleno - cyklooktadien), w drugim dekacyklen. Krystalizujemy go tak długo z kumolu lub nitrobenzenu, aż w obrazie mikroskopowym znikną małe, jasno-żółte tabliczki lub romby fluorocyklenu, towarzyszące charakterystycznym bronzowo-żółtym igłom dekacyklenu. Wydajność wynosi 30—35% użytego acenaftenu.

O otrzymaniu dekacyklenu zapomocą siarki, jako czynnika dehydrogenacyjnego p. Dziewoński, Bull. intern. Ac. luty 1903.

Otrzymywanie bis-fenilometylopirazolonu z fenilometylopirazolonu [Knorr, Ann. 238,168 (1887)]. Wytwarzanie N-fnilometylopirazolonu i utlenianie go zapomocą fenilohydrazyny odbywa się jednym zabiegiem: 1 cz. estru acetylooctowego i 2—3 cz. fenilohydrazyny ogrzewamy na siatce lub w łaźni piaskowej do energicznej

[1]) O otrzymaniu danego związku na zupełnie innej drodze p. Ber. 44,2208 (1911).

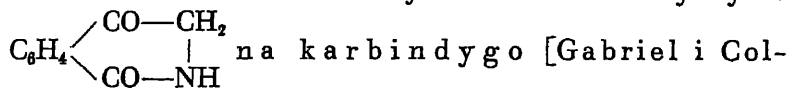
reakcji tak długo, aż cała zawartość naczynia zestali się na gęstwę krystaliczną. Wytworzony bis-fenilometylopirazolon wygotowujemy alkoholem od ługu pokrystalicznego. (To samo ciało powstaje pod działaniem jodu na sól srebrową fenilometylopirazolonu).

Silniejsze czynniki utleniające, jak chlorek żelazowy, lub kw. azotawy eliminują dwa atomy wodoru z grupy metylenowej każdej cząsteczki, powodując łączenie się dwuch cząsteczek fenilometylopirazolonu na błękit pirazolowy[1]).

W podobny sposób z indoksylu i tioindoksylu tworzy się indygo i tioindygo. Roztwór indoksylosiarczanu potasowego zadajemy kw. solnym i rozczynem chlorku żelazowego, przyczem wydziela się indygo w bardzo dobrej wydajności[2]); dla oczyszczenia wygotowujemy je alkoholem. Tioindoksyl w roztworze ługu sodowego, zadany żelazicyjankiem, wydziela tioindygo[3]).

O wyjątkowem zachowaniu się ciał, analogicznej budowy p. Ber. **31**,1285 (1898); **44**,124. 315 (1911).

Utlenianie 4-oksyizokarbostyrylu

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-CH_2\\ \quad\ \ |\\ CO-NH\end{array}\right.$$

na karbindygo [Gabriel i Colman, Ber. **33**,998 (1900)]. 2 g oksyizokarbostyrylu rozpuszczamy w 100 cc 20% kw. solnego i zadajemy powoli roztworem 5 g chlorku żelazowego w 50 cc takiego samego kw. solnego. Wydzielają się kryształki karbindyga, które można przekrystalizować z 100 cz. wrzącego nitrobenzenu.

Sprzęganie grup metynowych

Utlenianie dwu-p-anizylo-acetonitrylu na cztero-p-anizylo-dwunitryl bursztynowy [Lövenbein i Gagarin, Ber. 58,2643 (1925)].

10 g dwuanizylo-acetonitrylu mieszamy z roztworem 27 g żelazicyjanku w 100 g 15% ługu sodowego i gotujemy przez

[1]) Knorr, Ann. **238**.171(1887). O takich samych wynikach utleniania kw.-barbiturowego p. Davidson i Bandisch, Ber. **58**,1685 (1925).

[2]) Baumann i Tiemann, Ber. **12**,1101 (1879).

[3]) Friedländer, Ber. **39**,1062 (1906).

$^1/_2$ godziny. Rozcieńczamy wodą, zbieramy osad i przemywamy go rozc. kw. solnym; suszymy go i krystalizujemy z benzolu, a następnie z pirydyny. Przetwór nie ma wyraźnego p. t. (220—240°).

Sprzęganie grup acetylenowych

Reakcja ta zachodzi wtedy, gdy związki miedziawe acetylenów, mieszane silnie w zawiesinie alkoholowej, poddajemy działaniu tlenu[1]). Tak samo działa żelazicyjanek w roztworze alkalicznym, jak to stwierdzono u feniloacetylenów, nitrofeniloacetylenu, o-acetamidofeniloacetylenu i u alilenu.[2])

Utlenianie feniloacetylenu na dwufenilodwuacetylen [Baeyer i Landsberg l. c.].

Zw. miedziawy, odpowiadający 1 molowi feniloacetylenu, pozostawiamy tak długo w roztworze 1 mola żelazicyjanku i 1 mola wodorotlenku potasowego, aż osad stanie się ziarnisty i przybierze barwę zielono-brunatną, co trwa najwyżej 24 godzin. Po wysuszeniu, wyczerpujemy go alkoholem.

Straus[2]) stwierdził, że reackcja z żelazicyjankiem daje wydajność lepszą, jeżeli na atom Cu wypada atom tlenu.

Sprzęganie pierścieni aromatycznych.

Odbywa się ono nieraz bez użycia czynników utleniających, na drodze pirogenicznej. Dehydrogenację tę mogą ułatwiać różne ciała.

Pirogeniczną kondensację wykonywamy na ogół w sposób, podany przy dwufenilu. Może się ona również odbywać działaniem rozżarzonego drutu platynowego[3]) lub żelaznego[4]) na pary różnych węglowodorów. Ale sprzęganie rdzeni może się niekiedy odbywać działaniem pewnych czynników w temp.

---

[1]) Glaser, Ann. **154**,159 (1870); Manchot, Ann. **387**,289 (1912).

[2]) Baeyer i Landsberg, Ber. **15**,57 (1882); Griner, Compt. rend **105**,283 (1887); Straus, Ann. **342**,192 (1905).

[3]) Meyer i Hofmann, Monatsh. **37**,681 (1916).

[4]) Dziewoński i Suszko, Rocz. Chem. **1921**,387.

zwyczajnej lub lekko podwyższonej. Tak n. p. pod działaniem sodu na pirydynę tworzy się obok innych związków γ,γ-dwupirydyl, a chinolina wytwarza w tych warunkach α,β'-dwuchinolil[1]). Metoda podana przez Scholla[2]) zdaje się obiecywać rozległe zastosowanie u trudno sprzęgających się związków, jakiemi są węglowodory, niepodstawione grupami wodorotlenowemi i aminowemi. Polega ona na ogrzewaniu ich z chlorkiem glinowym do temp. 80—180°. W tych warunkach powstaje z benzenu dwufenil, z naftalenu dwunaftyl i perylen, z dwubenzoilopirenu pirantron i t. p.

Czynnikiem utleniającym, którego najczęściej używano przy podobnych kondensacjach, jest tlenek ołowiawy. Działaniem dymiącego kw. azotowego na o-ksylen powstaje między innemi związkami czterometylodwufenil[3]), a zimny, dymiący kw. siarkowy wytwarza z tiofenu α,α-dwutienil[4]). Mechanizm powstawania dwufenilu i terfenilu z nadtlenku benzoilu i benzolu w obecności chlorku glinowego[5]) nie został dotychczas gruntownie wyjaśniony.

Wytwarzanie dwufenilu z benzenu [Fischer Preparatyka, 7 wyd. str. 63]. ½ litra benzenu ogrzewamy do wrzenia w kolbie, pojemności 1½ litra, zamkniętej korkiem, mającym dwa otwory dla przewodów, o których poniżej mowa. Parę benzenu wprowadzamy do rury z żelaza kowalnego, mającej długość około 1 m, światło 20 mm, a wypełnionej kawałeczkami pumeksu i ogrzanej do jasnego żaru w piecu do spaleń. Parę wychodzącą z żelaznej rury, wprowadzamy rurką szklaną do chłodnicy skośnie tak ustawionej, by skroplona para spływać mogła z powrotem na dno kolby, zawierającej benzen. Do tego celu przedłużamy chłodnicę zapomocą rury, kształtu allongi. W miejscu ko-

---

[1]) Weidel, Monatsh. **2**,491 (1881); **3**,850 (1882); **7**,280 (1886).
[2]) Scholl i współpr., Ber. **43**,1737, 2202 (1910); **55**,109, 118, 324, 330 (1922); Ann. **394**,111 (1912); **398**,82 (1913); Monatsh. **33**,1 (1912); Zinke i Hantelmeyer, Monatsh. **45**,231 (1925); Zinke i Funke, Ber. **58**,2222 (1926).
[3]) Crosley i Hampshire, J. Chem. Soc. **99**,721 (1911).
[4]) Töhl, Ber. **27**,666 (1894).
[5]) Gelisen i Hermans, Ber. **58**,285, 479 (1925).

lankowato zgiętym, zawiera ona mały otwór, tak umieszczony, aby mógł uchodzić nim wodór, wytworzony przy reakcji. Po 6—10 godzinach ustawicznej czynności przerywamy reakcję, odpędzamy benzen i frakcjonujemy pozostałość. Frakcja wrąca powyżej 150^0, zestalająca się w odbieralniku stanowi prawie czysty dwufenil. Wydajność powyżej 100 g.

Wytwarzanie tlenku dwufenilenu z fenolu [Gräbe, Ann. **174**,190 (1874)].

1 część fenolu i 1—$1^1/_2$ cz. tlenku ołowiawego ogrzewamy w retorcie, napełnionej najwyżej do połowy. Z początku destyluje fenol, przyczem tworzy się w retorcie fenolan ołowiawy. Przy silniejszem ogrzaniu pieni się zawartość kolby i destyluje mieszanina fenolu i tlenku dwufenilenowego, zastygająca na gęstwę czerwonawo-żółtą. Destylat zadajemy ługiem, dla usunięcia fenolu, pozostałość zaś frakcjonujemy, zbierając frakcję, wrzącą do 300^0 i krystalizując ją z alkoholu. P. t. 80—81^0.

Wytwarzanie 4,4'-dwumetoksy-1,1'-dwunaftylu z α-metoksynaftalenu [Scholl i Seer, Ber. **55**,334 (1922)]. Roztwór 5 g metoksynaftalenu w 25 g nitrobenzenu zadajemy bezwodnym chlorkiem glinowym, w ilości 5 g. Roztwór czerwienieje natychmiast i zanim jeszcze dodamy całą ilość chlorku glinowego, wydziela kryształy dwumetoksydwunaftylu. Po 17 godzinach sączymy, zebrany osad przemywamy eterem i krystalizujemy z mieszaniny benzenu i alkoholu. P. t. 252^0—253^0. Wydajność 1,6 g.

Nieporównanie łatwiej, niż u węglowodorów, odbywa się sprzęganie pierścieni u fenolów. Naftole α i β, w roztworze wodnym, tworzą dwunaftole pod działaniem chlorku żelazowego, tymol zaś, wytwarza dwutymol[1]). Można także użyć chlorku lub octanu miedziowego[2]). Wydajność staje się lepsza, o ile użyjemy roztworu eterowego i bezwodnego chlorku żelazowego[3]).

[1]) Dianin, Ber. **6**,1252 (1873); **7**,125 (1874); **8**,166 (1875); **15**,1194 (1882).
[2]) Fosse, Bull. Soc. chim. (3) **19**,611 (1898).
[3]) Walder, Ber, **15**,2166 (1882).

atomom czynnego tlenu na mol fenolu. Po ostudzeniu sączymy i zebrany czterometylodwufenochinon krystalizujemy z kw. octowego, w którym rozpuszcza się w stosunku 1 : 50. Reakcję powyższą można również wykonać działaniem żelazicyjanku.

Związki, zawierające grupę karboksylową, są również pod pewnym względem zdolne do sprzęgania pierścieni. N. p. kw. benzoesowy, stapiany z wodorotlenkiem potasowym, wytwarza, obok innych związków, kwas p- i m-dwufenilo-karbonowy[1]). Nieporównanie łatwiej zachodzi reakcja u amin, związków azowych i niektórych podstawionych chinonów. Dwumetyloanilina w roztworze kw. siarkowego, już na zimno, pod działaniem nadmanganianu tworzy siarczan dwufenochinonoimoniowy $[(CH_3)_2N : C_6H_4 : C_6H_4 : N(CH_3)_2].2H_2SO_4$, który zredukowany kw. siarkawym, daje czterometylobenzydynę[2]). Utlenianie odbywać się może również zapomocą stęż. kw. siarkowego, w obecności przenośników, n. p. terpentyny lub rtęci[3]), lub też działaniem tlenku ołowiowego i kw. siarkowego[4]).

Utlenianie dwumetyloaniliny na 4,4'-czterometylo-dwuamino-dwufenil [Ullmann i Dieterle, l. c.]. Mieszaninę 30 g dwumetyloaniliny, 130 g stęż. kw. siarkowego i 1 g terpentyny ogrzewamy w kolbie erlenmajerowskiej, pojemności 100 cc, do temp. 190—200° w łaźni olejnej, mieszając ustawicznie. Mieszanina pieni się silnie. Po 4—5 godzinach wlewamy przetwór reakcji do lodu, zobojętniamy amonjakiem i przepędzamy parą wodną niezmienioną dwumetyloanilinę. Pozostałą czterometylobenzydynę przemywamy gorącą wodą, suszymy i krystalizujemy z benzenu lub chloroformu. P. t. 197°. Wydajność 21 g.

p-Tolilo-β-naftylamina utlenia się na dwutolilodwuaminodwunaftyl działaniem chlorku żelazowego w kw. octowym, lub nitrozodwumetyloaniliny w obecności chlorku cynkowego[5]).

---

1) Barth i Schreder, Monatsh. **3**,808 (1882).
2) Willstätter i Kalb, Ber. **37**,3765 (1904); tamże odnośna literatura.
3) Ullmann i Dieterle, Ber. **37**.23 (1904); pat. niem. 127179/80.
4) Michler i Pattinson, Ber. **17**,115 (1884).
5) Witt, Ber. **21**,726 (1888).

Badano również działanie czynników utleniających na dwufenilaminę[1]) i bi-dwufenilaminę[2]).

Barwniki azowe można utlenić na benzydynowe działaniem dwutlenku manganu i stęż. kw. siarkowego[3]); w ten sposób można otrzymać czerwień Kongo, błękit azowy, benzoazurynę itd. Reakcji tej ulegają również związki wieloazowe; przebiega ona według równania $2C_6H_5.N:N.R + O = H_2O + R.N:N.C_6H_4.C_6H_4.N:N.R$ i można ją również wykonać na drodze elektrochemicznej[4]).

Utlenianie kw. benzenoazo-naftionowego na czerwień Kongo. 3,6 cz. kw. benzeno-azonaftionowego, rozpuszczonego w 30 cz. kw. siarkowogo o gęst. 66° Bé, utleniamy w 20—25° zapomocą 2 cz. braunsztynu 50%-wego. Skoro barwa przetworu zmieni się na błękitną, wylewamy go na lód i zbieramy wydzielony barwnik.

Mezo-podstawione pochodne antracenu tworzą łatwo związki dwuantrylowe pod działaniem azotynu amilowego[5]) bromu[6]), żelazicyjanku lub chlorku żelazowego[5]). Kondensacje tego rodzaju zachodzą również na drodze fotochemicznej[7]).

Utlenianie mezo-antraminy na dwuantrodwuiminę [Kaufler i Suchannek, l. c.]

10 g antraminy rozpuszczamy w 100 cc gorącego alkoholu i po ochłodzeniu dodajemy 7,5 g stęż. kw. siarkowego, rozpuszczonego w małej ilości alkoholu. Niezwracając uwagi na częściowo wydzielony siarczan, w temp. 0° dodajemy po kropli 10,5 g azotynu amilowego, mieszając płyn ustawicznie. Po dodaniu całej ilości azotynu, mieszamy jeszcze przez 1—2 godzin i pozostawiamy płyn przez 12 godzin w lodowni. Osad zbieramy na sączku, przemywamy alkoholem i roz-

---

[1]) Ber. **46**, 2641, 3296 (1912).
[2]) Ber. **57**,1431 (1924).
[3]) Pat. niem. 84893, 84895.
[4]) Pat. niem. 88597.
[5]) Kaufler i Suchannek, Ber. **40**,529 (1907); Eckert Tomaschek, Monatsh. **39**,839 (1918).
[6]) K. Mayer i Schlösser, Ber. **46**,29 (1913).
[7]) H. Meyer i współpr., Monatsh. **33**,1447 (1912); Eckert i Tomaschek, l. c.

puszczamy w gorącej wodzie. Do roztworu dodajemy amonjaku i strąconą zasadę krystalizujemy nasamprzód z alkoholu, a następnie z toluenu. Dwuamina brunatnieje w 192° a topi się w 201°.

Ugrupowanie chinoidowe stanowi nieraz moment ułatwiający sprzęganie pierścieni. Tak np. 2-anilino-1,4-naftochinon pod działaniem tlenku ołowiowego i kw. siarkowego wytwarza[1]) bis-α-chinonilobenzydynę $R.NH.C_6H_4.C_6H_4.NH.R.$ a oksym i anil 1,4-naftochinonu ulega sprzęż. w niepodstawionym pierścieniu naftalenowym pod działaniem utleniającem chlorowodorku hydroksylaminy[2]).

Utlenianie 1-anilidoantrachinonu na N,N'-bis antrachinonilo-benzydynę [Brass, Ber. **46**,2907 (1913)]. 3 g anilidoantrachinonu rozpuszczamy w 50 cc stęż. kw. siarkowego i do roztworu ogrzanego do 50°, w ciągu 2 godzin, wśród ustawicznego mieszania turbiną, dodajemy małemi częściami 2 g dwutlenku manganu. Po dalszem jednogodzinnem mieszaniu, wylewamy przetwór na lód, dodajemy nieco dwusiarczynu sodowego, ogrzewamy przez krótki czas na łaźni wodnej, dekantujemy i przemywamy osad gorącą wodą. Po wysuszeniu, krystalizujemy go z chinoliny. Tworzy brunatno-fiołkowy proszek, o p. t. 311°.

Utlenianie fenilohydrazonów. Czynniki utleniające doprowadzają do sprzężenia cząsteczek fenilohydrazonów aldehydów aromatycznych, wytwarzając związki różnych typów. Tak tedy sprzężenie odbywać się może pomiędzy: 1. dwiema grupami CH, wytwarzając osazony, 2. dwiema grupami NH, wytwarzając hydrotetrazony, 3. grupą CH jednej, a grupą NH drugiej cząsteczki dając t. zw. dehydrozwiązki, a wreszcie 4. naprzemian pomiędzy obiema grupami CH, a obiema grupami NH, wytwarzając tetrazoliny, których pośredniem stadjum utleniania są związki typu 3.

Związki typu pierwszego otrzymujemy najdogodniej działaniem tlenu atmosferycznego, mniej dogodniej zapomocą etylanu

[1]) Brass, Ber. **45**,2529 (1912).
[2]) Euler, Ber. **39**,1044 (1906).

sodowego i jodu, albowiem powstaje przytem[1]) pewna ilość związku typu 2. Związki typu 2. powstają ponadto pod działaniem azotynu amilowego[2])[4]) (por. tworzenie się osotetrazyn, str. 79) lub, dogodniej, pod działaniem tlenku rtęciowego[3]). Związki typu 3. powstają, jako jeden z przetworów, przy utlenianiu fenilohydrazonu azotynem amilowym, lub tlenkiem rtęciowym w bardziej stęż. roztworze chloroformowym (20:450), stają się zaś głównym przetworem, jeżeli utlenianie wykonywamy zapomocą tlenku rtęciowego w bardzo rozcieńczonym roztworze eterowym (75:1000) lub chloroformowym (20:900)[4]). Związki typu 4. tworzą się z poprzednich działaniem jodu i etylanu sodowego, a jako przetwór uboczny (8%) przy bezpośredniem utlenianiu fenilohydrazonu zapomocą jodu i etylanu[5]).

Fenilohydrazony aldehydów alifatycznych tylko w nieznacznej mierze ulegają analogicznym reakcjom[6]).

Utlenianie fenilohydrazonu aldehydu benzoesowego na osazon bencylowy [Biltz, Ann. 305,169 (1899)]. Mieszaninę 10 g fenilohydrazonu, 20 g wodorotlenku potasowego, 200 g alkoholu i 50 cc wody ogrzewamy w litrowej kolbie pod chłodnicą zwrotną do słabego wrzenia, przepuszczając przez ciecz strumień powietrza, uwolnionego od bezwodnika węglowego. Już po krótkim czasie poczyna się wydzielać osazon, cały zaś proces utlenienia trwa około 5 godzin. Zebrany przetwór przemywamy drobną ilością alkoholu, poczem rozpuszczamy go w możliwie małej ilości benzenu, dodajemy nieco alkoholu i krystalizujemy przez odparowanie[7]). Wydajność 75%.

---

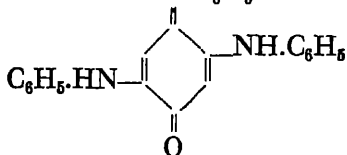
[1]) Ingle i Mann, J. chem. Soc. **67**,606 (1895).
[2]) Pechmann, Ber. **26**,1045 (1893).
[3]) Curtius, J. prakt. Chem. **58**,383; **62**.89 (1900).
[4]) Minnunni i Rap, Gazz. chim. ital. **26**,I,441 (1896); Ber. **29** R,591.
[5]) Bamberger i Grob, Ber. **34**,523 (1901).
[6]) Japp i Klingemann, Ann. **247**,223 (1884); Pechmann, Ber. **30**,2460 (1897).
[7]) Inne przykłady: Ann. **308**,1 (1899); **324**,310 (1902).

Utlenianie fenilohydrazonu aldehydu benzoesowego na dehydrobenzalo-fenilohydrazon [Minnuni i Rap l. c.]. W litrze bezwodnego eteru zawieszamy 75 g fenilohydrazonu, poczem dodajemy 75 g azotynu amilowego i ogrzewamy na łaźni wodnej. W kilka minut po zawrzeniu eteru rozpuszcza się fenilohydrazon, a wnet potem poczyna się wydzielać dwubenzalo-dwufenilohydrotetrazon. Po 4 godzinach ogrzewania pozostawiamy przetwór w zwykłej temperaturze przez kilka godzin, poczem sączymy i zebrany osad przemywamy eterem. Po zgęszczeniu złączonych eterowych przesączów krystalizuje się dehydrobenzalo-fenilohydrazon, który zbieramy, wygotowujemy alko holem dla usunięcia żywic i krystalizujemy z mieszaniny benzenu i alkoholu. Wydajność 10 g dwubenzalo-dwufenilohydrotetrazonu i 30 g dehydrobenzalo-fenilohydrazonu[1]).

SPRZĘGANIE ATOMÓW C i N

Z przykładem podobnego sprzęgania spotkaliśmy się w rozdziale o związkach chinoidowych (str. 61 b) i rozdziale poprzednim (str. 84). Anilina daje pod wpływem czynników utleniających, zależnie od ich natury i od warunków reakcji, cały szereg związków chinoidowych t. zw. anilinochinonów; powstawanie ich należy sobie tłumaczyć przyłączaniem aniliny do chinonu i utlenieniem wytworzonych związków.

Tak tedy pod działaniem ozonu lub wody utlenionej na roztwór aniliny w kw. mineralnych[2]) lub pod działaniem kw. bromowego[3]) lub nadtlenku sodowego na roztwór octowy[4]) powstaje jednoanil dwuanilinochinonu $N.C_6H_5$

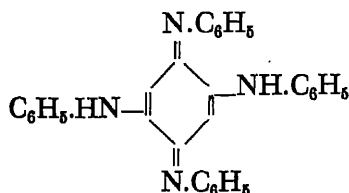
$$\begin{array}{c} N.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5.HN-\!\!\langle\ \rangle\!\!-NH.C_6H_5 \\ \| \\ O \end{array}$$

[1]) Inne przykłady: Minnuni i współpr. p. Gazz. chim. ital. **27**,II,227 (1897); **29**,434, 437 (1899).

[2]) Schunck i Marchlewski, Ber. **25**,3574 (1892).

[3]) Ostrogovich i Silbermann, Chem. Zentr. **1908**, I, 266.

[4]) Fischer i Trost, Ber. **26**,3088 (1893).

O ile stosujemy działanie kw. bromowego na zimno[1]) otrzymujemy jednoanil amino-anilinochinonu, różniący się tem od poprzedniego, że miejsce jednej grupy $C_6H_5.NH$ zajmuje grupa NH_2. Azofenina, czyli dwuanil dwuanilinochinonu

$$\begin{array}{c} N.C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5.HN-\text{(pierścień)}-NH.C_6H_5 \\ \| \\ N.C_6H_5 \end{array}$$

powstaje pod działaniem tlenku ołowiowego lub dwutlenku manganu na obojętne roztwory soli anilinowych[2]), jakoteż przy elektrolizie soli anilinowych[3]). Jako przetwór uboczny powstaje przytem dwuanil aminochinonu. Dwuanilinochinon $C_6H_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ tworzy się obok czerni anilinowej pod działaniem chlorku żelazowego na roztwór aniliny w ciepłym, rozcieńczonym kw. siarkowym[4]) a imina dwuanilinochinonu (połączenie, w którem jeden tlen poprzedniego związku został zastąpiony grupą :NH) powstaje przy utlenianiu aniliny nadsiarczanem w obojętnym roztworze[5]). Przetworami mniej daleko posuniętego utleniania aniliny są p-amino-dwufenilamina i chinono-fenilodwuimid[6]).

Utlenianie aniliny na jednoanil dwuanilinochinonu [Schunck i Marchlewski, l. c.]. Roztwór aniliny w rozcieńczonym kw. octowym ogrzewamy przez dłuższy czas na łaźni wodnej z wodą utlenioną. Wytworzony brunatny osad zbieramy na sączku i uwalniamy go od azobenzenu przez destylację z parą wodną. Pozostałość krystalizujemy z chloroformu. P. t. 202—203°.

Utlenianie aniliny na jednoanil aminoanilinochinonu [Majima, l. c.]. 80 g aniliny roz-

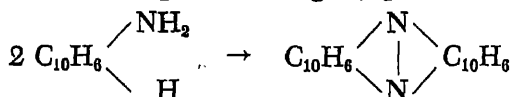
---

[1]) Majima, Ber. **44**,229 (1911).
[2]) Börnstein, Ber. **34**,1268 (1901).
[3]) Szarvasy, Journ. Chem. Soc. **77**,207 (1900); Elektroch. Z. **6**,403 (1900).
[4]) Willstätter i Majima, Ber, **43**,2590 (1910).
[5]) Bamberger i Tschirner, Ber. **31**,1526 (1898).
[6]) Willstätter i Majima, l. c.

puszczamy w 400 g kw. octowego i 250 g wody, a do roztworu tego, oziębionego do 0^0 dodajemy roztworu 80 g bromianu sodowego, rozpuszczonego w 1 litrze wody i również oziębionego do 0^0. Przetwór reakcji pozostawiamy przez noc w 0^0, poczem zbieramy osad na sączku i przemywamy go zimną wodą. Następnie rozpuszczamy go w 400 cc eteru, sączymy i przesącz wytrząsamy nadmiarem 4 n kw. siarkowego. Pozostały osad na drodze dekantacji tak długo przemywamy eterem, jak długo spływa zabarwiony, poczem przemywamy go jeszcze rozcieńczonym kw. siarkowym. Zebrany osad, będący siarczanem amino-anilinochinonu, zawieszamy w wodzie i rozkładamy amonjakiem, poczem wydzieloną zasadę krystalizujemy naprzód z alkoholu, a następnie z ligroiny (80—100^0). P. t. 128^0.

Utlenianie aniliny na iminę-dwuanilinochinonu [Willstätter i Majima, l. c.]. 400 cc dwuprocentowej wody anilinowej zadajemy nasyconym roztworem 16 g pironadsiarczanu potasowego i dodawszy 5 g strąconego węglanu wapniowego, wytrząsamy przez godzinę. Pomarańczowo-brunatny osad wyczerpujemy benzenem, a otrzymane z roztworu czerwone kryształy ponownie krystalizujemy z toluenu. P. t. 252^0.

O ile aniliny i homologicznych jednoamin nie można na drodze utlenienia przeprowadzić w fenazyny, o tyle z β-naftylaminy, działaniem wapna bielącego[1]), powstaje α,β-naftazyna:

$$2\ C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \vert \\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C_{10}H_6$$

Utlenianie dwuamin ma zastosowanie przy wytwarzaniu całego szeregu cenionych barwników, jak eurodyny, induliny, safraniny.

Utlenianie o-fenilenodwuaminy na 2,3-dwuaminofenazynę[2]). [Knoevenagel, J. prakt. Chem. (2) 89,25 (1914)]. Do roztworu 2,16 g o-fenileno-

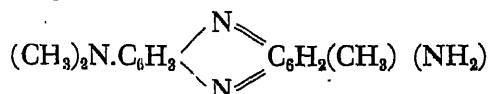
---

[1]) Pat. niem. 78748 (1892).

[2]) O tej samej syntezie przy pomocy chlorku żelazowego p. Ber. **22**,355 (1880); **23**,841 (1881); **35**,4302 (1902); **36**.4026 (1903).

dwuaminy w 75 cc alkoholu wlewamy częściami roztwór 5 g jodu w 75 cc alkoholu, mieszając przytem ustawicznie. Po dwugodzinnem staniu, ogrzewamy na łaźni wodnej i na gorąco dodajemy bardzo rozcieńczonego amonjaku. Po oddestylowaniu alkoholu wydziela się z oziębionego roztworu dwuaminofenazyna w wydajności 90%. P. t. 264°.

Utlenianie błękitu toluilenowego na czerwień toluilenową (2-metylo-3-amino-6-dwumetyloaminofenazynę). Witt[1]) otrzymał czerwień toluilenową na drodze utleniania mieszaniny p-amino-dwumetyloaniliny i 2,4-toluilenodwuaminy. Związek przejściowy, tworzący się przytem, a będący indaminą, zwaną błękitem toluilenowym $(CH_3.)_2N.C_6H_4.N : C_6H_2 : NH(NH_2) (CH_3)$ można dogodnie otrzymać działaniem p-nitrozodwumetyloaniliny na 2,4-toluilenodwuaminę. Wodny roztwór tej indaminy już w czasie gotowania utlenia się na czerwień toluilenową

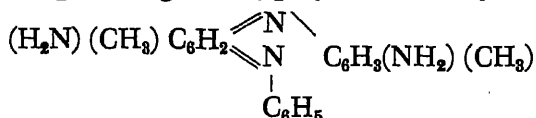
$$(CH_3)_2N.C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_2(CH_3)\ (NH_2)$$

Całe postępowanie odbiegające nieco od pierwotnego przepisu, jest następujące[2]):

Mieszamy roztwór 36 g chlorowodorku p-nitrozodwumetyloaniliny w 500 cc wody z roztworem 24 g 2,4-toluileno-dwuaminy w 500 cc wody, poczem gotujemy przez 20 minut. Po przesączeniu i ochłodzeniu dodajemy do roztworu rozcieńczonego amonjaku w ilości niewystarczającej do zupełnego strącenia barwnej zasady. Czerwień się strąca, w błękitnym zaś przesączu pozostaje hydrozasada. Czerwień toluilenową krystalizujemy z rozcieńczonego alkoholu.

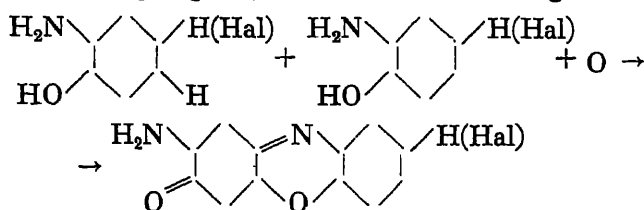
Synteza safraniny na drodze utlenienia mieszaniny p-toluilenodwuaminy, o-toluidyny i aniliny [Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum]. 21 g aminoazotoluenu (z o-toluidyny) rozpuszczamy w 125 cc wrzącego alkoholu, poczem roztwór rozcieńczamy

[1]) Ber. **12**,931 (1879).
[2]) Korczyński i Namysłowski, Roczn. Ch. **4** (1924); Bull. Soc. Chim. (4) **35**1186 (1924).

zapomocą 125 cc wody i mieszając turbiną dodajemy 30 g pyłku cynkowego, oraz roztworu 18 cc stęż. kw. solnego w 50 cc wody. Po 15 minutowem mieszaniu ciecz się odbarwia; o ileby to nie nastąpiło, dodajemy w małej ilości rozcieńczonego kw. solnego. Ciecz, która z końcem reakcji powinna być kwaśna (Kongo'/.), zawiera równocząsteczkową mieszaninę o-toluidyny i p-toluilenodwuaminy. Po przesączeniu i ochłodzeniu cieczy mieszamy ją turbiną, dodając 52 g węglanu wapniowego. Następnie ziębimy ją lodem i wkraplamy powoli roztwór 47 g dwuchromianu sodowego w 500 cc wody, poczem tworzy się indamina $(CH_3)(HN):C_6H_3:N.C_6H_3(CH_3)NH_2$. Po ukończeniu tej reakcji dodajemy chlorowodorku aniliny otrzymanego przez zobojętnienie 8,5 g aniliny rozcieńczonym kw. solnym i mieszamy przez 2 godziny, przyczem tworzy się dwuimina:

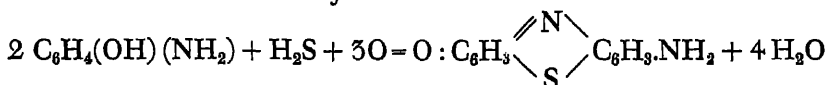
$$(H_2N)(CH_3)C_6H_2\overset{\diagup N \diagdown}{\underset{\diagdown N(C_6H_5)}{}}C_6H_3(NH_2)(CH_3)$$

Otrzymaną, zieloną ciecz gotujemy przez 2 godziny, uzupełniając wyparowaną wodę, poczem sączymy i pozostały osad wytrawiamy gorącą wodą. Ze złączonych przesączów krystalizuje się część safraniny; resztę można z ługów pokształtnych wysolić i oczyścić przez krystalizację z gorącej wody.

Na drodze utlenienia o-aminofenolów powstają aminofenoksazony[1]). Łatwość ich tworzenia się jest tak wielka, że nietylko wodór, ale i chlorowiec w pozycji para do grupy wodorotlenowej, jednej z sprzęgających się cząsteczek, ulega odczepieniu

```
H2N\ / \ /H(Hal)     H2N\ / \ /H(Hal)
    |   |          +     |   |         + O →
HO/ \ / \H           HO/ \ /

      H2N\ / \ =N\ / \ /H(Hal)
→         |   |    |   |
        O= \ / \O/ \ /
```

[1]) Korczyński i Obarski, Roczniki Chem. 4 (1924); Bull. Soc. Chim. (4) 33,1823 (1923); tamże dawniejsza literatura. Auwers, (Fortschritte der Chem. Phys. u. phys. Chemie, 18 (1924).

Utlenianie 4-bromo-2-aminofenolu na 3-amino-6-bromofenoksazon [Korczyński i Obarski l. c.] Mieszamy wrzące alkoholowe roztwory 1 gramocząsteczki bromoaminofenolu i 2 gramocząsteczek chloranilu, jako czynnika utleniającego, poczem ogrzewamy mieszaninę przez 1/2 godziny na łaźni wodnej pod chłodnicą. Wydzielony osad sączymy na gorąco i krystalizujemy z pirydyny, rozcieńczonej wodą. Czerwone igiełki, nie topiące się w 300°.

Utlenianie p-dwuaminów zapomocą chlorku żelazowego, w obecności siarkowodoru, daje związki tiazynowe, jak n. p. błękit Lautha, błękit metylenowy[1]). Aminofenole dają w tych warunkach amino-tiazony:

$$2\ C_6H_4(OH)(NH_2) + H_2S + 3O = O:C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_3.NH_2 + 4\,H_2O$$

SPRZĘGANIE ATOMÓW N

Pod działaniem czynników utleniających na aminy mogą powstawać związki azoksowe[2]) i azowe[3]). Reakcja ta zachodzi również u złożonych amin heterocyklowych i to niekiedy z dobrą wydajnością. Np. aminotetrazol[4]) jakoteż jego metylowa pochodna[5]), podobnie jak 3-aminoindazol[6]) tworzą związki azowe pod działaniem różnych czynników utleniających.

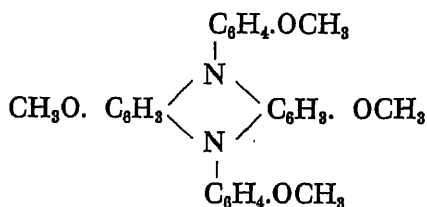
Utlenianie p-aminoazobenzenu na trisazobenzen [Valori l. c.]. 5 g aminoazobenzenu rozpuszczamy w 25 cc gorącego 99%-go kw. octowego i po ochłodzeniu

[1]) Ann. **230**,73 (1885); **251**,1 (1889).
[2]) Prudhomme, Bull. Soc. Chim. (3) **7**,621 (1892); Witt i Kopetschni. Ber. **45**,1134 (1912).
[3]) Glaser, Ann. **142**,365 (1868); Rodatz, tamże **215**,218 (1882); Schmidt, Journ. prakt. Chem. (2) **18**.196 (1878); Laar, Ber. **14**,1928 (1881); Meigen i Normann, tamże **33**,2714 (1900); Willstätter i Kalb, tamże **38**,1239 (1905); **39**,3474 (1906), Valori, Atti Ac. Lincei (5) **23**,II,213 [1914].
[4]) Thiele; Ann. 303,57 (1898).
[5]) Thiele i Heidenreich, Ber. **26**,2600 (1893).
[6]) Bamberger i Wildi, Ber. **39**.4276 (1906).

roztworu dodajemy 30% wody utlenionej w ilości obliczonej, t. j. 3 g. Po 24 godzinach zbieramy wytworzony przetwór, który oczyszczamy przez krystalizację z benzenu. P. t. 229°.

Utlenianie amino-metylotriazolu na azo-metylotriazol [Thiele i Heidenreich l. c.]. Do wodnego roztworu amino-metylotriazolu dodajemy 4 mole wodorotlenku sodowego, poczem ogrzewamy roztwór i dodajemy sproszkowanego nadmanganianu aż do wystąpienia trwałego, zielonego zabarwienia. Po odbarwieniu czynnika utleniającego sączymy i w przesączu strącamy związek azowy kw. solnym. W stanie zupełnej czystości otrzymuje się go przez rozpuszczenie w amonjaku i strącenie bezwodnikiem węglowym.

Drugorzędne aminy aromatyczne utleniają się na czteropodstawione hydrazyny[1]). Czynnikami utleniającemi, które tu stosowano, są: tlenek ołowiowy w suchym benzenie lub eterze, nadmanganian w roztworze acetonowym i tlenek srebra w mieszaninie eteru i pirydyny. Nie we wszystkich przypadkach działają one jednakowo. Tak np. dwuanizyloamina pod działaniem tlenku ołowiowego tworzy czteroanizylohydrazynę, natomiast pod działaniem nadmanganianu[2]) wytwarza p-dwuanizylo-dwuhydro-dwumetoksyfenazynę

$$
\begin{array}{c}
C_6H_4.OCH_3 \\
| \\
CH_3O.\ C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} N \\ \\ N \end{array} \right\rangle C_6H_3.\ OCH_3 \\
| \\
C_6H_4.OCH_3
\end{array}
$$

Szczególny jest również wynik utleniania dwubenzyloaminy nadmanganianem w oziębionym acetonowym roztworze: tworzy się trójbenzylo-benzoilo-hydrazyna[3]). Niektóre pochodne dwufenilaminy można utlenić na hydrazyny jedynie działaniem tlenku srebrowego, inne zaś jak np. sześciometoksy-dwufenilo-

---

[1]) Wieland i współpr. Ber. **39**,1500 (1906); **40**,4270 (1907); **41**, 3494 (1908); **45**,2600 (1912); **53**,211, 1313, 1331. 1336 (1920).
[2]) Ber. **41**,3494 (1908).
[3]) St. Goldtschmidt i Voeth, Ann. **435**,265 (1923).

amina, lub czteroetylo-dwuamino-dwufeniloamina odczepiają podstawniki, występujące w pozycji para do grupy NH, wytwarzając związki chinoidowe.

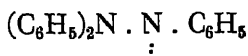
O wytwarzaniu czteropodstawionej hydrazyny działaniem jodu na związek sodowy dwufeniloaminy p. Chataway i Ingle, J. chem. Soc. **67**,1090 (1895).

Utlenianie dwufeniloaminy na czterofenilohydrazynę [Wieland i Gambarian, Ber. 39,1500 (1906)]. Roztwór 20 g dwufeniloaminy w czystym acetonie ziębimy lodem i dodajemy kroplami obliczoną ilość ($^1/_8$ mola) nadmanganianu w roztworze acetonowym. Barwa nadmanganianu przestaje znikać po dodaniu obliczonej ilości. Sączymy, zagęszczamy roztwór do małej objętości pod zmniejszonem ciśnieniem i dodatkiem alkoholu strącamy czterofenilohydrazynę. Zestala się ona po pewnym czasie, poczem krystalizujemy ją kilkakrotnie z alkoholu. P. t. 144^0).

Niesymetrycznie podstawione hydrazyny ulegają utlenieniu na tetrazony $(R)_2$:N.N:N.N:$(R)_2$ działaniem różnych czynników, jak np. tlenku rtęciowego na roztwór wodny, chloroformowy lub eterowy, działaniem obojętnego, wodnego roztworu chlorku żelazowego, acetonowego roztworu nadmanganianu, tlenku ołowiowego na roztwór benzenowy lub eterowy, lub wreszcie działaniem chinonu. Tak zatem tlenkiem rtęciowym utleniano na tetrazon dwuetylohydrazynę, metylo-butylohydrazynę, oraz metylofenilohydrazynę; dwubenzylohydrazyny w roztworze alkoholowym nie powiodło się tym czynnikiem utlenić[1]) (rozkład na dwubenzyl), natomiast w rozcieńczonym, oziębionym roztworze chloroformowym łatwo powstaje dwubenzylotetrazon[2]). Alilofenilohydrazynę zdołano utlenić na tetrazon tylko zapomocą chlorku żelazowego[3]); tym samym czynnikiem utleniono dwufenilohydrazynę. Nadmanganianem w acetonie utleniono p-dwutolilohydrazynę na czterotolilo-tetrazon; czynnik ten zawodzi jednak u p-dwuanizylohydrazyny, która w tych warunkach wytwarza p-dwuanizylodwumetoksyfena-

[1]) Busch i Weiss, Ber. **33**,2701 (1900).
[2]) Curtius i Franzen, Ber. **34**,558 (1901).
[3]) Michaelis i Claissen, Ber. **22**,2235 (1889).

zynę[1]) (por. utlenianie dwuanizyloaminy), tetrazon zaś wytwarza działaniem chinonu w roztworze alkoholowym. Chinon zastosowano zresztą również przy wytwarzaniu dwubenzylotetrazonu[2]). Zapomocą tlenku ołowiowego utleniono trójfenilohydrazynę w roztworze eterowym na sześciofenilotetrazon, łatwo dysocjujący[3]) na dwie cząsteczki trójfenilohydrazylu

$$(C_6H_5)_2N \,.\, \dot{\ddot{N}} \,.\, C_6H_5$$

Utlenianie dwubenzylohydrazyny na dwubenzylotetrazon [Curtius i Franzen l. c.]. Daną hydrazynę rozpuszczamy w dziesięciokrotnej ilości chloroformu, oziębiamy lodem do 0^0 i dodajemy częściami obliczoną ilość tlenku rtęciowego, jak długo zachodzi reakcja. Następnie sączymy, zagęszczamy roztwór i wydzielony tetrazon suszymy na glinie, a wreszcie krystalizujemy z alkoholu. P. t. 97^0.

Utlenianie dwufenilohydrazyny na czterofenilotetrazon [E. Fischer, Ann. 190,182 (1878)]. Wytrząsając daną hydrazynę z bardzo rozcieńczonym, obojętnym roztworem chlorku żelazowego, powodujemy zrazu fiołkowe zabarwienie, a następnie wydzielanie się ciała stałego. Zbieramy je, przemywamy kilkakrotnie wodą, a następnie alkoholem (dla usunięcia barwnika i dwufeniloaminy), poczem suszymy je i krystalizujemy z wrzącego dwusiarczku węgla. Kryształy, pozornie bezbarwne, dają żółtawy proszek[4]). P. t. 123^0. Wydajność jest lepsza, niż przy utlenianiu tlenkiem rtęciowym w oziębionym, chloroformowym roztworze.

Utlenianie asym-p-dwutolilohydrazyny na p-czterotolilohydrazon [Wieland l. c.]. Do silnie oziębionego roztworu 20 g danej hydrazyny w acetonie, dodajemy częściami acetonowego roztworu nadmanganianu aż do utrzymania się barwy. Po kilku godzinach zbieramy osad na sączku i ucieramy go w moździerzu z kwasem

---

1) Wieland, Ber. **41**,3501 (1908).
2) Wieland i Fressel, Ann. **392**,144 (1912).
3) St. Goldtschmidt, Ber. **53**,44 (1912).
4) Wieland, Ber. **41**,3501 (1908).

siarkawym dla rozpuszczenia dwutlenku manganu. Wydajność 12 g. Tetrazon suszymy i krystalizujemy z benzenu. O utlenianiu nadmanganianem innych, bardziej złożonych hydrazyn p. literaturę[1]).

Szczególnemu przekształceniu ulega 3-amino-indazol

pod wpływem czynników utleniających. O ile reakcja odbywa się przy pomocy nadmanganianu lub dwuchromianu w roztworze kwaśnym, albo też przy pomocy wody utlenionej, to azot grupy aminowej wstępuje w skład pierścienia, wchodząc w bezpośredni związek z atomem azotu, znajdującym się w pozycji 2 i powstaje hydroksy-β-fenotrójazyna (6-hydroksy-4,5-benzo-1,2,3-trójazyna).

$$C_6H_4 \begin{matrix} - C(OH) = N \\ \quad \quad \quad \quad | \\ \diagdown N \; = N \end{matrix}$$

Utlenianie 3-aminoindazolu na hydroksy-β-fenotrójazynę [Bamberger, Ann. 305,359 (1899)]. Do 320 g 2,6%-wej wody utlenionej dodajemy 2 g aminoindazolu i 5 g bezwodnej sody, poczem powoli ogrzewamy. Zasada rozpuszcza się, a w 60° zachodzi żywa reakcja, objawiająca się wywiązywaniem gazu. Po ochłodzeniu dodajemy 10 cc 2n ługu sodowego, wyczerpujemy eterem niezmienioną aminę i żywicę, poczem, zakwasiwszy i dodawszy siarczanu amonowego, wyczerpujemy eterem hydroksy-β-fenotrójazynę. Otrzymujemy brunatną gęstwę, którą krystalizujemy z wrzącej wody. P. t. 213°.

---

1) Ber. **33**,2749 (1900).

PRZYŁĄCZENIE GRUP OH DO PODWÓJNYCH WIĄZAŃ

Przyłączenie OH do węglowodorów

Reakcją tą zajmował się głównie Wagner[1]; otrzymawszy glikole działaniem nadmanganianu na prostsze węglowodory olefinowe, jak etylen, izopropiloetylen, izobutylen, trójmetyloetylen, jakoteż na dwuolefiny, rozszerzył swe badania na związki bardziej złożone, jak kamfen, limonen, menten.

Utlenianie olefin na glikol. Węglowodór, dokładnie rozdrobniony w wodzie, zadajemy, wśród ustawicznego mieszania, 1%-wym roztworem nadmanganianu. Przerywamy działanie z chwilą doprowadzenia $1^1/_2$—2 atomów gramowych tlenu, poczem odpędzamy parą wodną niezmieniony węglowodór i sączymy. Do przesączu wprowadzamy bezwodnik węglowy, dodajemy węglanu potasowego i wyczerpujemy glikol eterem.

Węglowodory hydroaromatyczne nienasycone dają związki wodorotlenowe pod działaniem tlenu w obecności sproszkowanego osmu. Np. czterohydrobenzen tworzy w tych warunkach czterohydropirokatechinę[2]. Wytwarzanie werbenonu, na drodze samorzutnego utleniania się terpentyny, odbywa się powoli. Szybciej przebiega ono gdy w temp. 10^0 działamy tlenem w obecności koloidowego osmu[3]. Przyjąć tu należy tworzenie się alkoholu (werbenolu), jako przetworu pośredniego.

Węglowodory aromatyczne, zawierające boczny łańcuch nienasycony, reagują w różny sposób z octanem rtęciowym, zależnie od pozycji wiązania etylenowego. Balbiano okazał[4], że związki typu R.CH:CH.CH_3 jak anetol, izosafrol,

---

[1] Wagner, Ber. **21**,1230 (1898); **23**,2313 (1890); **27**,1644 (1894); por. J. prakt. Chem. (2), **49**,54 (1894). Tołłoczko, Bull. intern. Ac. **1894**, 265; Ber. **28**, R.926 (1895). O teorji tej reakcji p. Nametkin, Journ. prakt. Chem. (2) **108**,46 (1924).

[2] Willstätter i Sonnenfeld, Ber. **46**,2952 (1913).

[3] Wienhaus i Schumm, Ann. **439**,20 (1924).

[4] Balbiano, Gazz. Chim. Ital, **36**, I, 237 (1906); Ber. **35**,2997 (1902). Balbiano i współpr., Gazz. Chim, Ital. **36**, I, 264,268, 276, 281, 291, 301 (1906).

izoapiol, metyloizoeugenol utleniają się na glikole, podczas gdy izomeryczne związki alilowe $R.CH_2.CH:CH_2$ jak safrol, apiol, metyloeugenol, tworzą złożone połączenia rtęciowe. Zużytkować można tę reakcję dla celów djagnostycznych i dla oddzielenia od siebie związków obu klas[1]). Pinen reaguje anormalnie, tworząc sobrerol[2]).

Utlenianie anetolu na glikol 1-p-metoksyfenilo-1,2-propilenowy [Balbiano i Nardacci, Gazz. Chim. Ital. 36, I, 257 (1906)]. 20 g anetolu stopionego lub zmieszanego z drobną ilością benzenu, mieszamy z 86 g octanu rtęciowego, rozpuszczonego w 340 cc wody. Utlenianie odbywa się szybko i objawia się strąceniem charakterystycznego osadu octanu rtęciowego. Po 15—20 dniach osad brunatnieje wskutek wydzielania się rtęci. Przetwór wyciągamy eterem, wyciąg przemywamy, poczem odparowujemy eter. Pozostałość oleistą uwalniamy od nienaruszonego anetolu przez destylację z parą wodną, poczem zbieramy ją ponownie i przechowujemy w eksykatorze; gdy po kilku dniach zakrzepnie, suszymy ją na bibule i krystalizujemy z alkoholu lub benzenu.

Przyłączenie OH do nienasyconych alkoholów, aldehydów i ketonów. Przyłączanie OH do nienasyconych alkoholów odbywać się może według metody Wagnera (l. c.) zapomocą wodnego roztworu nadmanganianu[3]). Do aldehydów tego szeregu, można przyłączać OH po ochronieniu wrażliwej grupy CHO, co uskuteczniamy przez zamianę aldehydów na acetale[4]). Duże znaczenie może tu mieć natura środowiska, w którym odbywa się reakcja[5]).

---

[1]) Balbiano, Ber. **42**,1502 (1909).

[2]) Henderson i Agnew, Journ. Chem. Soc. **95**,289 (1909).

[3]) Por. Krytyka metod utleniania: Kötz i Steche, J. prakt. Chem. **107**,200 (1904).

[4]) Wohl i Mylo, Ber. **45**,322 (1912); O acetalach aldehydów nienasyconych p. ponadto Wohl, Ber. **31**,1796; Frank. Ber. **35**,1904 (1902).

[5]) Por. Utlenianie acetalu cytronellalowego, Harries i Schauwecker, Ber. **34**,2987 (1901).

Utlenianie acetalu etylenodwualdehydu na acetal dwualdehydu kwasu winowego [Wohl i Mylo, Ber, 45,322-342]. Do zawiesiny 21g danego acetalu w 210 g wody wkraplamy, silnie mieszając, roztwór 11,7 g nadmanganianu (25% nadmiaru) w 360 cc wody. Reakcja ma się odbywać w temp. 0—5° i trwa około 25 minut. Następnie ogrzewamy słabo dla lepszego wydzielania dwutlenku manganu, sączymy, przemywając dokładnie osad, a do przesączu wprowadzamy bezwodnik węglowy i lekko go alkalizujemy węglanem potasowym. Unikając silniejszego ogrzania zagęszczamy w próżni, podejmujemy eterem wydzielony olej i po wysuszeniu go węglanem potasowym odpędzamy eter, a pozostałość rektyfikujemy. T. wrzenia 157—160° (11 mm ciśnienia, temp. łaźni 190—200°).

Ketony nienasycone można utleniać na ketonoalkohole w analogiczny sposób, przyczem nieraz wynik zależy od rodzaju rozczynnika[1]).

Przyłączenie OH do nienasyconych kwasów.

Pod działaniem nadmanganianu na roztwór kw. o podwójnem wiązaniu otrzymujemy dwuoksykwasy[2]). (Dwuoksykwasy βγ i γδ uwolnione z soli, tworzą oksylaktony).

Utlenianie kwasu olejowego na kwas dwuoksystearynowy [Neville Mottram i Lapwerth, Journ. Chem. Soc. 127,1628 (1925)]. 5 g kw. olejowego ogrzewamy na łaźni wodnej z równoważną ilością wodorotlenku sodowego lub potasowego, rozpuszczonego w 500 cc wody. Otrzymany roztwór ochładzamy, dodajemy 4 l wody lodowej, i wlewamy prędko obliczoną ilość 1%-go roztworu nadmanganianu (400 cc) mieszając silnie lub wstrząsając przez 5 minut. Zaraz potem odbarwiamy przetwór strumieniem bezwodnika siarkawego i dodajemy 150 cc stęż. kw. solnego. Strącony biały, kłaczkowaty osad sączymy prędko, przemywamy go zapomocą 50 cc eteru naftowego, poczem suszymy

---

[1]) Harries i współpr. Ber. **34**,2979 (1901); **35**,1174 (1902).
[2]) Zajcew, Journ. prakt. Chem. (2) **34**,304 (1886); Fittig, Ber. **21**,920 (1888); **27**,2670 (1894); Ann. **268**,5 (1892).

w eksykatorze próżniowym. Osuszony przetwór wytrawiamy na ciepło zapomocą 50—100 cc eteru naftowego (70—80°), w którym rozpuszczają się domieszki innych kw., poczem na sączku przemywamy jeszcze przetwór zimnym eterem naftowym. Kwas dwuoksystearynowy otrzymujemy w bardzo dobrej wydajności. Możemy go przekrystalizować z alkoholu. P. t. 134°. Przepis ten daje nieporównanie lepsze wyniki, niż dawniej polecane sposoby postępowania[1]). Jednym z przetworów ubocznych, powstających przy tej reakcji, jest kw ketooksystearynowy[2]).

Utlenianie zapomocą kw. Cara doprowadza do wytworzenia przestrzennych izomerów tych związków, które powstają działaniem nadmanganianu[3]).

Utlenianie kwasu elaidynowego na kwas dwuoksystearynowy [Vesely i Majtl, Bull. Soc. chim. 4 39,245 (1926)]. Do 5 g kw. elaidynowego znajdującego się w parowniczce porcelanowej, dodajemy małemi częściami 6 g pironadsiarczanu, wymieszanego z 5,5 g stęż. kw. siarkowego, utrzymując temp. w 40—50°. Żółto-brunatny przetwór reakcji pozostawiamy przez 3 godziny w zimnie, poczem rozpuszczamy go w wodzie; po zagotowaniu roztworu wydziela się oleista ciecz, którą zbieramy i zmydlamy alkoholowym ługiem potasowym. Po zakwaszeniu rozcieńczonym kw. siarkowym wydziela się surowy kw. dwuoksystearynowy, który suszymy na glinie niepolewanej i krystalizujemy dwukrotnie z alkoholu. P. t. 131°.

Kwasy o dwuch wiązaniach w łańcuchu bocznym połączenia aromatycznego, jak n. p. kw. cynamoiloakrylowy lub piperynowy, pod działaniem nadmanganianu ulegają rozszczepieniu w miejscu podwójnego wiązania, bliższego pierścieniowi, podczas gdy do drugiego podwójnego wiązania przyłączają się grupy OH, tworząc odpowiedni oksykwas[4]).

---

[1]) Zajcew, Fittig, l. c. Hazura, Monatsh. **8**,147, 156, 260 (1887); **9**,180, 198, 469, 478, 941 (1888); **10**,190 (1889).
[2]) Holde i Marenson, Ber. **36**,2658 (1903).
[3]) Albicki, Journ. prakt. chem. (2) **67**,357 (1903).
[4]) Döbner, Ber. **23**.2372 (1890).

Utlenianie kwasu cynamoniloakrylowego [Döbner, l. c.].

10 g danego kw. zobojętniamy ługiem potasowym i rozcieńczywszy wodą do 2 l oziębiamy do 2—3^0. Do cieczy tej dolewamy częściami, w ciągu $^1/_2$ godziny, roztwór 18 g nadmanganianu w 2 l wody, oziębiony również do 2—3^0. Po 2—3 godzinach, od ukończenia reakcji, sączymy i przesącz odparowujemy do $^1/_4$ l. Przetwór ten zakwaszamy kw. solnym, sączymy od kw. benzoesowego, a przesącz zadajemy amonjakiem i chlorkiem wapniowym. Wydzieloną mieszaninę soli kw. szczawiowego i gronowego rozpuszczamy w kw. solnym, roztwór ten rozcieńczamy do $^1/_2$ l, ogrzewamy do wrzenia, zadajemy gorącym amonjakiem i zakwaszamy natychmiast gorącym kw. octowym. Sączymy na gorąco; na sączku pozostaje szczawian wapniowy, a sól kw. gronowego krystalizuje z roztworu.

Kwas cynamonowy można zamienić na kw. feniloglicerynowy działaniem podbrominu potasowego[1]). Przyłączanie grup wodorotlenowych uskuteczniono w kilku przypadkach nadchloranem w obecności OsO_4[2]).

Utlenianie kwasu fumarowego na kwas gronowy [Hofmann i współpr. Ber. **46**,1657]. 10 g kw. fumarowego, 5 g sody, 12 g nadchloranu sodowego i 0,02 g OsO_4 w 100 cc wody ogrzewamy przez 6—8 godzin do 40^0. Po oziębieniu wydziela się kw. gronowy w postaci kwaśnej soli sodowej (7 g). Z przesączu można zapomocą kw. octowego i chlorku wapniowego wydzielić jeszcze około 4 g soli wapniowej.

O utlenianiu kodeiny na dwuoksyhydrokodeinę p. Sidney Cahn i R. Robinson J. Chem. Soc. **1926**,908.

---

[1]) Pat. niem. 107228.

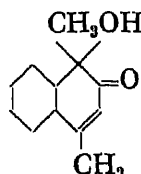
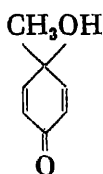
[2]) Hofmann i współpr. Ber. **46**,1667 (1913); Behrendt i Heyer, Ann. **418**,294 (1919); por. Willstätter i współpr. Ber. **46**,2952 (1913); Terry i Eichelberger, J. Amer. Chem. Soc. **47**,1067 (1925).

Utlenianie alkilofenolów (alkilonaftolów) na chinole.

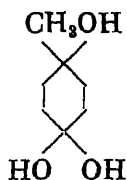
Drogą stopniowego rozkładu santoniny otrzymali Canizzaro i Canalutti[1]) 1,4-dwumetylo-2-naftol i utleniając go kw. chromowym wytworzyli związek, zawierający o 1 atom tlenu więcej. Był to pierwszy związek z szeregu chinoli.

Dalsze badania Zinckego[2]), Bambergera[3]), Friesa i Hübnera[4]) oraz Bargelliniego[5]) okazały, że związkom tym należy przypisać budowę, wyrażoną wzorami jak np.:

CH_3OH CH_3OH

O CH_3

Powstają one przez przyłączenie dwuch grup wodorotlenowych do podwójnego wiązania, np.

CH_3OH

HO OH

i następne odczepienie cząsteczki wody.

Wydajność chinoli jest nikła.

Przyłączanie tlenu do związków nienasyconych.

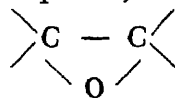
Wilgotny acetylen, rozcieńczony do 1,5% wytwarza glioksal pod działaniem tlenu, zawierającego 1% ozonu[6]); związek

1) Gazz. Chim. Ital. **12**,406 (1882).
2) Ann. **238**,263 (1887).
3) Ber. **33**,3600 (1900); **36**,3028 (1903).
4) Ber. **39**,435 (1906).
5) Gazz. Chim. Ital. **37**, II, 400, 410, 417 (1907).
6) Pat. niem. 324202.

ten tworzy się również wtedy, gdy acetylen przepuszczamy przez roztwór chlorku złotowego, ogrzany do 70—80°[1]).

Kw. szeregu acetylenowego, jak stearolowy $CH_3.(CH_2)_7.C\vdots C.(CH_2)_7COOH$ lub behenolowy $CH_3.(CH_2)_7.C\vdots C.(CH_2)_{11}COOH$, wytwarzają pod działaniem dymiącego kw. azotowego[2]) lub nadmanganianu[3]) kw. dwuketonowe, zawierające grupy ketonowe w miejscu — C⋮C —, a zatem kw. stearoksylowy i behenoksylowy.

Przyłączanie tlenu można również uskutecznić u związków o podwójnem wiązaniu, zamieniając je na połączenia typu

$$>C - C<$$
$$\diagdown O \diagup$$

działaniem kw. nadbenzoesowego. (p. str. 7). Tak np. oktylen, czterometyloetylen, styrol, alkohol alilowy, geranjol, limonen zamieniono na odnośne tlenki[4]). Pod działaniem rozcieńczonych kw., np. siarkowego, octowego, w stęż. setnych części %, hydrolizują się te tlenki na glikole. Również związki, zawierające chlorowiec, jak n. p. chlorohepten $C_5H_{11}.CH:CHCl$ tworzą tlenki, choć reakcja ta zachodzi tu trudniej[5]).

Utlenianie dwumetylocykloheksenu na tlenek dwumetylocykloheksenu [Prileżajew, Journ. Rus. Phys. Chem. Soc. **42**,1410 (1910)]. 40 g węglowodoru (zamiast 34 g) utleniamy w roztworze eterowym tą ilością kw. nadbenzoesowego, jak odpowiada 5 g czynnego tlenu. Reakcja przebiega energicznie, poczem zobojętniamy zapomocą ługu potasowego, odpędzamy eter, a pozostałość frakcjonujemy pod ciśnieniem 100 mm.

W 85—90° destyluje tlenek dwumetylocykloheksenu w wydajności 76%. Pod działaniem rozcieńczonego kw.

---

[1]) Kindler, Ber. **54**,647 (1921).

[2]) Overbeck, Ann. **140**,62 (1866); Hausknecht, tamże, **143**,46 (1867).

[3]) Hazura, Monatsh. **2**,469, 947 (1888).

[4]) Prileżajew, por. str. 7. Kötz i Steche, Journ. prakt. Chem. **107**,200 (1924); Hibbert i Burt, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**,2240 (1925). O szybkości tej reakcji: Boeseken i Blumberger, Rec. trav. chim. **44**,90 (1925).

[5]) Prileżajew, Ber. **59**,194 (1926).

solnego zamienia się szybko na glikol, dający się wysolić zapomocą węglanu potasowego.

Staudinger zajmował się autooksydacją związków nienasyconych[1]) rozpatrując rzecz z punktu widzenia teorji Englera.

Utlenianie, połączone z odczepieniem grup, zawierających C[2]).

Zamiana amidów na aminy podług Hofmanna. Reakcja ta przebiegająca według ogólnego równania:

$$R.CO.NH_2 + Br_2 + 4KOH = R.NH_2 + K_2CO_3 + 2KBr + 2H_2O$$

zapewnia dobrą wydajność u amidów tłuszczowych aż do C_5, amidów aromatycznych i pirydynowych[3]). U wyższych amidów tłuszczowych wydajność zmniejsza się na korzyść nitrylów, równomiernie z wzrostem ciężaru cząsteczkowego. O ile reakcja przebiega normalnie u amidów β,γ-nienasyconych kw.[4]) o tyle zawodzi u amidów α,β-nienasyconych kw.[5]), karbonamidu, cyklobutanu[6]) i kumaranu[7]). W niektórych przypadkach należy się liczyć z wstąpieniem chlorowca do rdzenia[8]).

---

[1]) Staudinger, Ber. **58**,1075 (1925).

[2]) Klasyfikacja powyższa nie jest zbyt ścisła, albowiem już w poprzednich rozdziałach omawiano utlenienie łańcuchów bocznyh, odczepianie alkilów, związanych z azotem i t. p.

[3]) Hofmann, Ber. **14**,2725 (1881); **15**,762 (1882); **17**,1406, 1920 (1884); **18**,2734 (1885); **19**,1882 (1886); Hoogewerff i van Dorp, Rec. trav. chim. **5**,252 (1886); **6**,373 (1887); **8**,173 (1889); **9**,33 (1890); **10**,4, 144 (1891); **11**,88 (1892); **15**,108 (1896); van Dam, tamże **15**.101; **18**,408 (1889); **19**,318 (1890); Weidel, Monatsheft **17**,172 (1896); Hirsch; Monatsh. **17**,327 (1898); H. Meyer; Monatsh. **22**,109 (1901); **28**,52 (1907); Kirpal, Monatsh. **20**,760 (1899); **21**,957 (1900); **23**,239, 929 (1902); **27**,363 (1906); **28**,439 (1907); **29**,227 (1908); Hantzsch, Ber. **35**,3579 (1902); Manguin. Ann. Chim. phys. (8) **22**,297 (1911); Odenwald, Ann. **418**,316 (1918); Kårrer i Klarer; Helv. acta chim. **8**,393 (1925).

[4]) Willstätter, Ber. **34**,113 (1901); Ann. **317**,210 (1901).

[5]) Hofmann, Ber. **21**,2695 (1888).

[6]) Freund i Gudemann, Ber. **21**,2692 (1888).

[7]) Stoermer i König, Ber. **39**,496 (1906).

[8]) Marckwald, Ber. **20**,2813 (1887); Niementowski i Sucharda, Roz. Ak. **56**.337 (1917); Journ. prakt. Chem. (**2**) **94**,199 (1916).

Zamiana octamidu na metylaminę [Hofmann l. c.]. 5 cz. octamidu rozpuszczamy w 13,5 cc bromu i chłodząc zimną wodą wkraplamy 10%-wy ług potasowy aż do wystąpienia żółtego zabarwienia. Następnie sporządzamy 30%-wy roztwór wodorotlenku potasowego (3 mole KOH na 1 mol amidu) ogrzewamy go w retorcie do 60—70° i wkraplamy do niego otrzymany przetwór, zważajac na to, by temp. nie przekroczyła powyżej podanej granicy. Reakcja trwa 10—15 minut, a koniec jej objawia się odbarwieniem cieczy. Przetwór destylujemy następnie, a parę metylaminy wprowadzamy do rozcieńczonego kw. solnego.

Zamiana amidu pikolinowego na α-aminopirydynę [H. Meyer, Monatsh. 15,164 (1894)]. 5 g dobrze sproszkowanego amidu zadajemy wśród ciągłego mieszania taką ilością roztworu 10 g bromu w litrze oziębionego, 3½%-go ługu potasowego, by amid całkowicie się rozpuścił (wystarcza około 800 cc). Żółtawą ciecz ogrzewamy na łaźni wodnej i mieszając, dodajemy takiej ilości roztworu podbrominu, by wystąpiło brunatne zabarwienie. Następnie ogrzewamy dalej aż do odbarwienia (sączymy), zakwaszamy lekko kw. octowym i wyczerpujemy eterem drobną ilość przetworu ubocznego. Po zalkalizowaniu węglanem potasowym wyczerpujemy kilkakrotnie eterem i odpędziwszy eter otrzymujemy aminopirydynę.

Przy otrzymywaniu aminobenzofenonu z amidu kw. benzoilobenzoesowego chodzi o zachowanie pewnych granic temp., różnych od podanych powyżej[1]).

Zdania są podzielone co do tego, czy lepiej używać podchlorynu, czy podbrominu[2]).

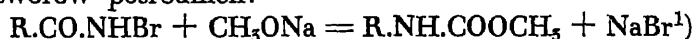
Otrymywanie kwasu antranilowego z imidu ftalowego [Hoogewerff i van Dorp, Rec. trav. chim. 10,6 (1897)]. Mieszając i ziębiąc, rozpuszczamy 1 mol imidu ftalowego w roztworze zawierającym 3 mole wodorotlenku potasowego i 1 mol podbrominu potasowego. Następnie dodajemy do roztworu 3 mole wodorotlenku po-

---

[1]) Ann. **291**,12 (1896).
[2]) Ann. **401**,2 (1913).

tasowego, wskutek czego temp. wzrasta mniejwięcej do 40°, a następnie ogrzewamy do 80°, przyczem szybko następuje zamiana na aminokwas. Po oziębieniu zobojętniamy kw. solnym, zakwaszamy kw. octowym, zbieramy wydzielony kw. antralinowy i przemywamy go wodą. Przesącze zadajemy octanem miedziowym dla wydzielenia antranilanu miedziowego.

Aby podnieść wydajność amin z wyższych amidów kwasowych, zmodyfikowano metodę Hofmanna przez zastosowanie postępowania, polegającego na wytworzeniu uretanów, jako przetworów pośrednich:

$$R.CO.NHBr + CH_3ONa = R.NH.COOCH_3 + NaBr$$ [1])

Otrzymywanie pentadecyloaminy z amidu palmitynowego [Jeffrey, l. c.] 25,5 g t. j. 1 mol amidu rozpuszczamy w ciepłym alkoholu metylowym, mieszamy z roztworem 4,6 g sodu (2 atomy) w 115 g alkoholu metylowego i wkraplamy 16 g bromu (1 mol). Ogrzewamy przez 10 minut na łaźni wodnej, zobojętniamy kw. octowym i odpędzamy alkohol. Pozostałość przemywamy wodą, suszymy i rozpuszczamy w ciepłej ligroinie o t. wrz. 70—80°, przyczem pozostaje pewna ilość niezmienionego amidu (p. t. 104°). Wydajność uretanu wynosi 83—94%. P. T. 61°. Aby z uretanu otrzymać aminę można użyć dwuch sposobów: albo ogrzewać przez godzinę z stęż. kw. siarkowym do 110—120° i wydzieloną sól aminy rozkładać zasadą, albo też wprost uretan destylować z 3—4 cz. wapna palonego lub wodorotlenku potasowego[2]).

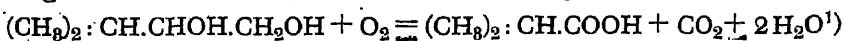
Zamiana alkoholi $R.CH_2.CH_2OH$ na kwasy R.COOH. Reakcję tę można wykonać na drodze pośredniej: alkohole powyższego wzoru zamieniamy na chlorek lub bromek alkilu $R.CH_2.CH_2X$, odczepiamy z niego chlorowodór alkoholowym wodorotlenkiem potasowym, a następnie utleniamy po-

[1]) Jeffrey, Ber. **30**,898 (1797); por. Titherley, Journ. Chem. Soc. **79**, 398 (1901).

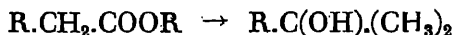
Reakcja ta, ściśle biorąc, nie należy do niniejszego rozdziału, przytaczamy ją tu tylko ze względów praktycznych.

[2]) Ber. **19**,1436 (1876).

wstały związek olefinowy na glikol $R.CHOH.CH_2OH$ (por. str. 96). Ten znów utleniamy obliczoną ilością kw. chromowego na kw. uboższy o jeden atom węgla. N. p.

$$(CH_3)_2 : CH.CHOH.CH_2OH + O_2 = (CH_3)_2 : CH.COOH + CO_2 + 2H_2O$$[1]

Zamiana kwasów $R.CH_2.COOH$ na $R.COOH$ odbywa się najłatwiej na drodze wytworzenia α-bromokwasu, zamiany tegoż na oksykwas i utlenieniu go zapomocą mieszaniny chromowej lub acetonowego roztworu nadmanganianu[2]. Ponieważ w tym ostatnim przypadku powstają również inne związki (*n*-kwas α-oksymasłowy → kwas octowy + propionowy) przeto dogodniej jest zamienić α-oksykwas nasamprzód na aldehyd $R.CHOH.COOH \rightarrow R.CHO$ działaniem PbO_2 (p. niżej), a ten utlenić na odnośny kwas.

Zamiana kwasów $R.CH_2.CH_2.COOH$ na $R.CH_2.COOH$ odbywa się analogicznie w ten sposób, że estry ich zamieniamy na estry α-bromokwasów, odczepiamy z nich bromowodór działaniem amin, jak n. p. dwuetyloaniliny, a powstałe estry kwasów α,β-nienasyconych utleniamy następnie na dwuoksykwasy zapomocą nadmanganianu. Te ostatnie znów utleniamy przy pomocy mieszaniny chromowej[3]. Możemy również postępować w ten sposób, że estry danych kwasów zamieniamy na trzeciorzędne alkohole reakcją Grignarda

$$R.CH_2.COOR \rightarrow R.C(OH).(CH_3)_2$$

a te albo utleniamy bezpośrednio kw. chromowym, albo po uskutecznionej zamianie na związki olefinowe zapomocą odczepienia wody.

Zamiana kwasu izowalerjanowego na izomasłowy [Barbier i Locquin, Compt. rend. 156,1443 (1913)]. Ester etylowy kw. izowalerjanowego zamieniamy jodkiem magnezoetylowym na 2,4-dwumetylo-4-pentanol (wrz. 120—130°). Pentanol gotowany z roztworem kwasu chromowego w kw. siarkowym (1 : 10) daje kw. izomasłowy.

---

[1]) Flawicki, Ber. **10**,230 (1877).
[2]) Levene i West, Chem. Zentr. 1914, I, 1070.
[3]) Crossley i Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **75**,161 (1899).

Zamiana kwasów $R.CH_2.COOH$ na aldehydy $R.CHO$ odbywa się w ten sposób, że z α-bromokwasu wytwarzamy oksykwas, a ten utleniamy na aldehyd niższego kw. nasyconego zapomocą tlenku ołowiowego w kw. octowym lub fosforowym. W ten sposób tlenek ołowiowy, w obecności kw. fosforowego, wytwarza aldehyd izomasłowy z kw. α-oksywalerjanowego[1]). Reakcja ta ma szersze zastosowanie; służy również do otrzymywania dwualdehydów z dwuzasadowych dwuoksykwasów. Tak n. p. z kw. dwuoksykorkowego otrzymano dwualdehyd kw. adypinowego, ściślej mówiąc, otrzymano aldehyd cyklopentenowy, będący przetworem jego kondensacji śródcząsteczkowej[2]). Kwasy o ugrupowaniu $\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\!\!>\!C(OH).COOH$ wytwarzają ketony[3]).

Zamiana kwasów $R.COOH$ na alkohole $R.OH$ odbywać się ma przy elektrolizie soli sodowej danego kw., do której dodano siarczanu lub węglanu sodowego[4]).

Zamiana grupy $R.CH_2CH_2.COOH$ na $R.COCH_2.COOH$ i $R.CO.CH_3$ odbywa się przy ostrożnej destylacji soli amonowych danych kw. z 2 molami wody utlenionej (3%). Kw. laurynowy daje keton metylowo-nonilowy, a kw. kaprylowy wytwarza keton metylowo-n-amilowy[5]).

UTLENIANIA KETONÓW

Dla wyniku utlenienia zapomocą kwasu chromowego niema ogólniejszej reguły. O ile keton metylowo-amilowy daje kw. octowy i walerjanowy[6]) o tyle keton etylowo-n-propilowy daje mieszaninę kw. octowego, propionowego i masłowego[7]) a jego izomer izopropilowy daje mieszaninę acetonu, kw. octowego, propionowego i izomasłowego[8]).

---

1) Baeyer i Liebig, Ber. **31**,2106 (1898).
2) Baeyer i Liebig, ibidem
3) Baeyer i Villinger, Ber. **29**,1927 (1896); Willstätter, Ber. **31**,2507 (1898).
4) Pat. niem. 138442 (1903).
5) Dakin, Chem. Zentr. **1908**, I, 1258.
6) Schorlemer, Ann. **161**,279, 1872.
7) Wagner, J. prakt. Chem. (2) **44**,257 (1891).
8) Wagner, l. c.

Przeważną ilość ketonów $R.CO.CH_3$ można zamienić na kw. R.COOH, działaniem podchlorynu, odczepiając grupę metylową w postaci chloroformu[1]).

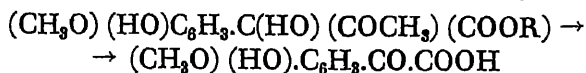
Utlenianie anizaloacetonu na kwas p-metoksycynamonowy [Einhorn l. c.]. Keton ogrzewamy na łaźni wodnej z roztworem podchlorynu i wstrząsamy tak długo, jak długo wywiązuje się chloroform. Następnie szybko ochładzamy, dodajemy wody dla rozpuszczenia soli sodowej, sączymy i strącamy kw. zapomocą bezwodnika siarkawego. Keton, otrzymany z 100 g aldehydu anyżowego daje 90 g kw.; krystalizujemy go z alkoholu lub gorącej wody. Żółte igiełki o p. t. 171^0.

Reakcji powyższej podlegają głównie ketony nienasycone[2]) ale i u nasyconych stwierdzono w niejednym przypadku jej analogiczny przebieg[3]). Niektóre ketony są tak wrażliwe, że znoszą tylko działanie podbrominu w temp. niższej od 0^0 [4]).

Zamiana β-acetyloindolu na kw. β-indolokarbonowy odbywa się zapomocą stopienia z 20-krotną ilością wodorotlenku potasowego. Prażonkę, rozpuszczoną w rozcieńczonym kw. siarkowym, wyczerpujemy eterem, a kw. karbonowy, przechodzący do eteru, krystalizujemy z mieszaniny eteru octowego i naftowego[5]).

Zamiana α-oksykwasów na aldehydy i ketony uboższe o C. Zamiana powyższa odbywa się w sposób opisany poprzednio. W przypadku, gdy węgiel α kwasów fenilоglikolowych wiąże nietylko grupę wodorotlenową, lecz także karbonową i R.CO, to utlenianie zapomocą wodnego roztworu octanu miedziowego daje w 80^0 ilościowy odnośny kw. benzoilomrówkowy np.

$$(CH_3O)(HO)C_6H_3.C(HO)(COCH_3)(COOR) \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3O)(HO).C_6H_3.CO.COOH$$

---

[1]) Literatura: Einhorn, Ann. **243**,363 (1888); Diehl i Einhorn, Ber. **18**,2324 (1885); Stoermer i Wehln, Ber. **35**,3549 (1902); Blanc, Bull. Soc. chim. (4) **5**,24 (1909).

[2]) Ber. **18**,2324 (1885); **35**,3549 (1902).

[3]) Ber. **29**, 25, 85, 882 (1896); Journ. Chem, Soc. 101, 2191 (1912).

[4]) Blanc l. c.

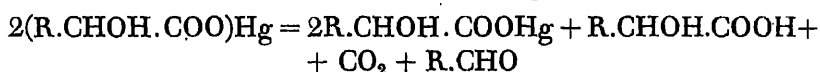
[5]) Oddo i Sessa, Gazz. chim. ital. **41**, I, 234 (1911).

który to kw., na drodze gotowania z trzeciorzędnemi zasadami odczepia CO_2 i wytwarza aldehyd. Kwasy, których węgiel α wiąże grupę wodorotlenową i dwie grupy karbonowe, ulegają analogicznej zamianie na kw. benzoilomrówkowy pod wpływem ogrzewania z roztworem chlorku miedziowego[1]). Wyższe tłuszczowe oksykwasy, ogrzewane do 270—275°, wytwarzają aldehydy, uboższe o C_1, w wydajności 35—50%[2]). Półaldehyd kw. mezoksalowego CHO.CO.COOH powstaje działaniem siarczanu żelazowego na kw. dwuoksymaleinowy, lub chloru (w obecności soli żelazowej) na kw. winowy[3]). Wielooksykwasy jednozasadowe (pentonowe, heksonowe) można w dwojaki sposób zamienić na aldozy uboższe o C_1.

np. $CH_2OH.(CHOH)_4.COOH \rightarrow CH_2OH.(CHOH)_3.CHO$

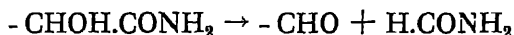
Pierwsza metoda polega na działaniu 3% wody utlenionej w obecności zasadowego octanu żelazowego i pozwoliła na otrzymanie *d* i *l*-erytrozy z odpowiednich kw. arabonowych, arabinozy z kw. glukonowego, *d*-liksozy z kw. *d*-galaktonowego, *l*-ksylozy z kw. *l*-galaktonowego, galaktoarabinozy z kw. laktobionowego[4]). Niekiedy jest korzystniej użyć 30% wody utlenionej i siarczanu żelazawego[5]).

Druga metoda[6]) polega na gotowaniu roztworu soli rtęciowej danego kw. przyczem wytwarza się sól rtęciawa, wolny kw., oraz aldehyd, uboższy o atom węgla:

$$2(R.CHOH.COO)Hg = 2R.CHOH.COOHg + R.CHOH.COOH + CO_2 + R.CHO$$

Na drodze elektrolitycznego utleniania (anoda Pt) można z kw. glicerynowego otrzymać aldehyd glikolowy, z kw. galaktonowego liksozę, a z kw. erytronowego aldehyd glicerynowy[7]). Analogicznie działaniem podchlorynu sodowego w alkalicznym

1) Gyot i Gry, Compt. rend. **149**,928 (1909).
2) Rondel Le Sueur, Journ. Chem. Soc. **87**,1888 (1905).
3) Fenton i Ryffel, Proc. Chem. Soc. **18**,54 (1902).
4) Ruff, i współpr., Ber. **31**,1573 (1898); **32**,3674 (1899); **33**,1798, 2143 (1900); **34**,1365 (1901).
5) Neuberg, Ber. **35**,4016 (1902).
6) Guerbet, Compt. rend. **146**,132 (1908).
7) Neuberg i współpr., Biochem. Z. **24**,152 (1910).

roztworze można z amidów wielooksykwasów otrzymać cukry uboższe o 1 atom węgla[1]); np. *d*-galaktoza → amid *d*-galaktonowy → *d*-liksoza

$$\text{-CHOH.CONH}_2 \rightarrow \text{-CHO} + \text{H.CONH}_2$$

Utlenianie kwasu galaktonowego na liksozę [Ruff i Ollendorf, Ber. 33,1798 (1900)]. Zawiesinę 50 g galaktonianu kadmowego w 1 litrze wody rozkładamy zapomocą siarkowodoru, poczem z wywiązanego kw. galaktonowego wytwarzamy sól wapniową działaniem węglanu wapniowego. Następnie do przesączu, zawierającego galaktonian wapniowy, dodajemy takiej ilości 3% wody utlenionej, by na mol kw. galaktonowego przypadło 1 1/2 atomu czynnego tlenu, oraz 10 cc roztworu zasadowego octanu żelazowego (Pharm. Germ. III.). Po kilku godzinach ustaje wywiązywanie się bezwodnika węglowego, poczem zagęszczamy roztwór w próżni (temp. łaźni 40°) do gęstości syropu, dodajemy 300 cc alkoholu i mieszamy. Gdy osad stanie się proszkowaty, zbieramy roztwór alkoholowy, a pozostałość rozpuszczamy w małej ilości wody i ponawiamy wyczerpywanie alkoholem. Złączone roztwory alkoholowe zagęszczamy w próżni do gęstości syropu, wyczerpujemy zapomocą 400 cc lekko ogrzanego, bezwodnego alkoholu, poczem roztwór ten wytrząsamy z 150 cc eteru. Po przesączeniu od wydzielonych soli, parujemy roztwór do objętości 75 cc. Po zaszczepieniu kryształem liksozy, otrzymujemy w ciągu 3—4 dni 6—7 g liksozy. Kryształy, potrzebne do szczepienia, wydzielają się po kilkutygodniowem przechowywaniu syropu, otrzymanego przez rozkład benzylofenilohydrazonu liksozy zapomocą formaliny.

Utlenianie kwasu glukonowego na arabinozę [Guerbet, l. c.]. 100 g glukonianu wapniowego rozpuszczamy w 22 cc wody, strącamy wapń obliczoną ilością kw. szczawiowego i po przesączeniu zadajemy nadmiarem żółtego tlenku rtęciowego. Następnie ogrzewamy, w celu łatwiejszego rozpuszczenia soli rtęciowej, sączymy od nadmiaru tlenku rtęciowego i roztwór gotujemy pod chłodnicą przez 4 godziny. Sączymy, strącamy siarkowodorem,

---

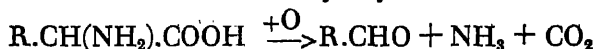
[1]) Weermann, Rec. trav. chim. **37**,16 (1917).

poczem przesączywszy powtórnie, ogrzewamy dla wydalenia siarkowodoru i wiążemy kw. glukonowy węglanem wapniowym. Zagęściwszy przesącz w próżni do gęstości syropu, oddzielamy arabinozę od soli wapniowej przez wytrawienie 95% alkoholem. Pozostały, proszkowaty osad soli, wytrząsamy jeszcze kilkakrotnie 90% alkoholem przez dłuższy czas, potem złączone alkoholowe roztwory zagęszczamy do 100 cc i pozostawiamy w zwykłej temp. dla krystalizacji. Z ługów pokształtnych można jeszcze w opisany sposób wydobyć pewną ilość arabinozy zapomocą wrzącego, bezwodnego alkoholu. Surowa wydajność wynosi 16—18 g arabinozy.

Utlenianie cukrów, zapomocą różnych czynników, daje jako przetwór reakcji mieszaninę związków prostszych[1]). Jedynie elektrolityczne utlenianie (anoda Pb) pozwala z cukru gronowego otrzymać arabinozę[2]).

Zamiana α-aminokwasów na aldehydy lub nitryle, uboższe o C_1.

Zamiana na aldehydy

$$R.CH(NH_2).COOH \xrightarrow{+O} R.CHO + NH_3 + CO_2$$

odbywać się może za pomocą destylacji z wodą utlenioną (ewentl. z dodaniem siarczanu żelazawego[3]), lub z tlenkiem ołowiowym[4]). W ten sposób z leucyny otrzymano aldehyd i kw. walerjanowy, a z kw. glutaminowego kw. bursztynowy (odmiennie przebiegała reakcja u kw. asparaginowego).

Tę samą reakcję wykonano również zapomocą $^4/_{10}$ n. roztworu podchlorynu[5]), otrzymując w ten sposób z leucyny aldehyd izowalerjanowy, z kw. α-aminowalerjanowego aldehyd izomasłowy, z kw. glutaminowego półaldehyd kw. bursztynowego. Tyrozynę i histydynę zamieniono w ten sposób na

---

[1]) Nef, Ann. **357**,259 (1908); Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **42**,401 (1905); Spoehr, tamże **43**,227 (1910).

[2]) Löb, Biochem. Z. **17**,132 343 (1909).

[3]) Neuberg, Biochem. Z. **20**,541 (1909).

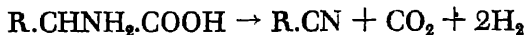
[4]) Dakin, Chem. Zentr. **1908**, I, 1164; **1909**, I, 1387.

[5]) Langheld, Ber. **42**,392, 2360 (1909); Braun i Kruber, Ber. **45**,394, (1912).

odnośne aldehydy niższego rzędu. Obszerniejsze studjum o tej reakcji podali Wieland i Barger[1]). Analogicznie działają w roztworze wodnym także czynniki utleniające, jak alloksan, izatyna lub chinon[2]).

Pod działaniem drożdży na wspomniane aminokwasy tworzą się alkohole, a nie aldehydy. N. p. z leucyny tworzy się alkohol izoamilowy[3]).

Zamiana aminokwasów na nitryle

$$R.CHNH_2.COOH \rightarrow R.CN + CO_2 + 2H_2$$

odbywa się pod działaniem soli sodowej chloramidu kw. p-toluenosulfonowego $CH_3.C_6H_4.SO(ONa):NCl$ W ten sposób otrzymał Dakin[4]) z alaniny i leucyny odnośne nitryle w dobrej wydajności[5]).

Zamiana kwasów R.CO.COOH i ketonów R.CO.CO.R. na kwasy R.COOH.

Powyższe utlenianie α-ketonokwasów, jak pirogronowego, benzoilomrówkowego i tionilogliokсylowego uskuteczniał Hollemann[6]) zapomocą gotowania z wodą utlenioną. Mauthner[7]) używa do utleniania kw. fenilopirogronowego drobnego nadmiaru wody utlenionej i wykonywa reakcję w zwykłej temp. w ciągu 12 godzin. Boeseken z współpracownikami

---

[1]) Ann. **439**,196 (1924).

[2]) Traube. Ber. **44**,3145 (1911).

[3]) Ehrlich, Ber. **40**,1027 (1907); **44**,139 (1911).

[4]) Chem. Zentr. **1916**, I, 1142; **1917**, II, 799.

[5]) Powyższy czynnik utleniający otrzymujemy w ten sposób, że 300—400 g chlorku bielącego zawieszamy w 2 litrach wody, poczem dekantujemy i otrzymany roztwór zadajemy 75 g p-tolueno-sulfamidu. Po przesączeniu dodajemy 100 cc octu lodowatego i wyczerpujemy pozostały dwuchloramid zapomocą 100 cc chloroformu. Otrzymany w ten sposób dwuchloramid [Bougault, Giorn. di Farm. e di Chim. 67,35 (1918)], rozpuszczamy, po odpędzeniu chloroformu, w 10%-wym ługu sodowym i strącamy sól sodową stężonym ługiem [Chattaway, Chem. Zentr. 1904, II, 435; J. Chem. Soc. 87, 145 (1905)].

[6]) Rec. trav. chim. **23**, 169 (1904); Reissert, Ber. **30**,1041 (1907).

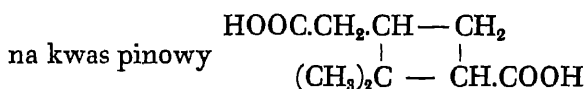
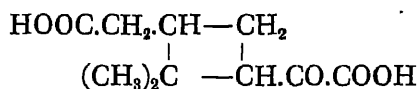
[7]) Ann. **370**,368 (1909).

wykazał, że kw. trójmetylopirogronowy działaniem wody utlenionej tylko częściowo zamienia się na kw. trójmetylooctowy, oraz, że o ile do kw. fenilogliokoksylowego wprowadzimy 3 grupy metylowe, jako podstawniki pierścienia benzenowego, to związek ten z wodą utlenioną daje pewną ilość przetworów reakcji, odmiennie przebiegającej[1]). Baeyer używa jako czynnika utleniającego tlenku ołowiowego w kwasie octowym, niekiedy z dodatkiem kw. siarkowego[2]).

Utlenianie kwasu pinoilomrówkowego

$$\begin{array}{l} HOOC.CH_2.CH-CH_2 \\ \quad\quad\quad\; | \quad\quad\; | \\ \quad (CH_3)_2C \;-CH.CO.COOH \end{array}$$

na kwas pinowy

$$\begin{array}{l} HOOC.CH_2.CH-CH_2 \\ \quad\quad\quad\; | \quad\quad\; | \\ \quad (CH_3)_2C - CH.COOH \end{array}$$

[Baeyer l. c.] 2 g kw. pinoilomrówkowego rozpuszczamy w 2,3 g kw. octowego i 20 cc wody, poczem, w temp. łaźni wodnej, dodajemy małemi częściami 4,5 g tlenku ołowiowego, przyczem ciecz silnie się pieni. Po 30 minutach sączymy, w przesączu strącamy ołów siarkowodorem, poczem, usunąwszy osad, parujemy do sucha. Pozostałość krystalizujemy z wody. Kw. pinowy topi się w 90—100^0.

α-Dwuketony działaniem wody utlenionej ilościowo rozkładają się na kwasy: bencyl, kamforochinon, fenantrenochinon, dwuacetyl, dają w tych warunkach kw. benzoesowy, bezwodnik kamforowy, kw. dwufenowy, kw. octowy[3]).

Rozszczepianie podwójnych i potrójnych wiązań w łańcuchach otwartych. Najrozleglejsze zastosowanie ma metoda, polegająca na zastosowaniu ozonu.

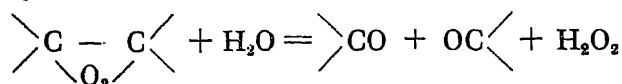
[1]) Boeseken i współpr., Rec. trav. chim. **30**,142 (1911). O różnicy w zachowaniu się kw. pirogronowego a oksalilooctowego wobec działania katalizatorów odszczepiających CO_2 p. Wieland, Ann. **436**, 229 (1924).

[2]) Ber. **29**,1916, 2792 (1896). O działaniu soli cerowych p. Fromageot, Compt. rend. **182**,1411 (1926).

[3]) Holleman, Boeseken l. c.

Pierwsze próby w tym kierunku, przedsiębrane dla celów djagnostycznych, zawdzięczamy Molinaremu i Sonciniemu[1]; Harries wraz szeregiem współpracowników wydoskonalił to postępowanie[2].

Ozon tedy przyłącza się do wielokrotnych wiązań związków nienasyconych, tworząc ozonidy $>C - C<$ (z mostkiem O_3), które pod działaniem wody rozkładają się w miejscu poprzedniego wielokrotnego wiązania

$$>C - C< (O_3) + H_2O = >CO + OC< + H_2O_2$$

tworząc ketony, aldehydy, lub odpowiadające im kwasy.

Rozszczepianie kwasu olejowego [Harries, Ann. 343,355]. 5 g olejanu sodowego rozpuszczamy w 100 cc wody i przez 4—5 godzin poddajemy działaniu 5%-go ozonu. Powstałą mleczną zawiesinę zagęszczamy w próżni i zarówno z destylatu; jak z pozostałości wyczerpujemy eterem aldehyd nonilowy (około 2 g). Destylując go pod ciśnieniem 15 mm w temp. 80—85° oczyszczamy go od kw. pelargonowego, wrzącego pod tym samym ciśnieniem w temp. 120—145°. Wodny roztwór, pozostały po wyczerpaniu eterem, zakwaszamy rozcieńczonym kw. siarkowym i wyczerpujemy eterem. Po odpędzeniu eteru pozostaje kw. azelainowy, który, dla uwolnienia od domieszki aldehydu, utleniamy rozcieńczonym nadmanganianem i krystalizujemy z gorącej wody. P. t. 106°.

Utlenianie izoeugenolu na wanilinę [Verley, Bull. soc. chim. (3), 25,48 (1901)]. Siarczan izoeugenolo-potasowy, otrzymany działaniem HSO_3Cl na izoeugenol w roztworze pirydynowym i następnem zobojętnieniem zapomocą ługu potasowego, rozpuszczamy w wodzie o temp. 60°, poczem przez ten roztwór przepuszczamy ozon w ciągu

[1] Annuario d. Soc. chim. di Milano **1903**,157; por. Ber. **39**, 2735 (1906).

[2] Harries i współpr., Ber. **36**,1933, 2996, 3658 (1903); **37**, 612, 839, 842, 3431 (1904); **38**,1195, 1630 (1905); **39**,3732 (1906); **40**,4907 (1907); **41**,3098 (1908); Ann. **343**,357 (1905).

kilku godzin. Dla uchwycenia końca reakcji pobieramy próbkę płynu i oziębiamy ją. O ile cała ilość izoeugenolu uległa utlenieniu, nie wydziela się żaden osad, gdyż wanilinosiarczan potasowy rozpuszcza się łatwo w zimnej wodzie. Wtedy zakwaszamy silnie kw. siarkowym i ogrzewamy przez jakiś czas; reakcja zmydlenia rozpoczyna się w 80°, a kończy w 100°, poczem wanilina wydziela się oleisto i krzepnie po oziębieniu.

Dokładne badanie warunków i wydajności tej reakcji przeprowadzili Briner, Patry i Luserna[1]).

Utlenianie safrolu na homopiperonal [Semmler i Bartelt, Ber. **41**,2751 (1908)]. 7 g safrolu rozpuszczamy w równej ilości benzenu i dodawszy 3 g wody, przepuszczamy żywy strumień ozonu przez 4 godziny. Destylując następnie w strumieniu pary wodnej wydalamy benzen i niezmieniony safrol. Pozostały aldehyd wysalamy, wyczerpujemy eterem, roztwór uzyskany uwalniamy zapomocą rozczynu sody od współcześnie wytworzonego kw., poczem suszymy, odpędzamy eter i destylujemy w próżni.

Stapianie z wodorotlenkiem sodowym lub potasowym doprowadza również do rozszczepienia cząsteczki nienasyconego kw., jednakowoż rozkład ten następuje pomiędzy węglem α i β, a zatem niekoniecznie w miejscu podwójnego wiązania. Tak n. p. kw. olejowy tworzy w tych warunkach kw. palmitowy i octowy.

Działanie bezwodnika podchlorawego na chlorowcopodstawione węglowodory nienasycone doprowadza do wytworzenia chlorowcowanych aldehydów nasyconych i chlorowanych eterów[2]) n. p.

$$Cl_2C=CHCl \rightarrow CCl_3.\ CHO + CCl_3.CHCl.O.CHCl.CCl_3$$

Utlenianie zapomocą nadmanganianu w roztworze wodnym daje w pierwszym rzędzie glikole (por. str. 98), reakcja przebiega jednak łatwo dalej, dostarczając mieszaniny kw., powstałych

[1]) Helv. acta chim. **7**,62 (1924); p. Briner i współpr., tamże **8**, 406 (1925).

[2]) St. Goldschmidt i Schüssler, Ber. **58**,566 (1926).

przez rozbicie cząsteczki. Wynik zależy w wybitnym stopniu od temp. i stęż. działających ciał. Tak n. p. kw. olejowy, dający w pewnych warunkach (str. 98) kw. dwuoksystearynowy, wytwarza w temp. nieco tylko wyższej mieszaninę kw. korkowego (80% teor.) szczawiowego i oktanowego (70% teor.)[1])

$$CH_3.(CH_2)_6.CH_2.CHOH.CHOH.CH_2(CH_2)_6.COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3.(CH_2)_6.COOH + COOH.COOH + COOH.(CH_2)_6.COOH$$

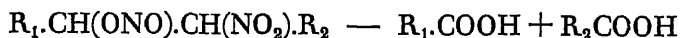
Używając nadmanganianu bardziej stęż., niż w powyższym przypadku, otrzymano kw. azelainowy i korkowy[2]).

Niektórzy autorowie polecają natomiast stosowanie acetonowego roztworu nadmanganianu dla oznaczenia położenia podwójnych wiązań[3]).

Jegorow[4]) rozszczepia kw. nienasycony zapomocą N_2O_4. Sposób postępowania jest następujący:

Rozszczepianie kw. o podwójnem wiązaniu. Związek nienasycony rozpuszczamy w 5—6 obj. eteru naftowego i oziębiamy do 3—4°, mieszając silnie, tak, by ciało rozpuszczone — o ileby się wydzielało po oziębieniu — tworzyło drobne kryształy. Następnie dodajemy nieco ponad obliczoną teoretycznie ilość ciekłego suchego N_2O_4 rozpuszczonego w zimnym eterze naftowym (na 1 podwójne wiązanie przypada 1 gramo cząsteczka N_2O_4). Dodawanie powinno się odbywać częściami i powoli a temp. nie powinna nigdy wzróść ponad 6°. W miarę przebiegania reakcji wydziela się oleista ciecz mająca nieraz barwę żółtą, zielonawą lub niebieskawą. Po 12 godzinach zbieramy ją (zazwyczaj jest wtedy brunatna) zatapiamy w rurze z 2 objętościami dymiącego kw. solnego i ogrzewamy do 130—140° przez 3—5 godzin, przyczem powstały związek rozkłada się według schematu:

$$R_1.CH(ONO).CH(NO_2).R_2 \;—\; R_1.COOH + R_2COOH$$

---

[1]) Lapworth i Mottram, J. Chem. Soc. **127**,1987 (1925).

[2]) Edmed, J. Chem. Soc. **73**,627 (1898); o utlenieniu bardziej złożonych kw. nienasyconych p. Ishio, J. Pharm. Soc. Japan **1926**, Nr. 529, 21. Chem. Zentr. **1926**, I, 3594.

[3]) Armstrong i Hilditsch, J. Soc. Chem. Ind. **44**,43 (1924) Chem. Zent. **1925**, I, 1587.

[4]) Jegorow, Journ. Soc. Phys. Chem. Rus. **35**,358, 716, 965 (1903); Journ. prakt. Chem. (2) **86**,521.

Vesely i Majtl[1]) korzystali z powyższego przepisu przy oznaczaniu położenia wiązania etylenowego w kw. $\Delta^{10,11}$ elaidynowym. Ciecz otrzymaną po rozkładzie kw. solnym poddali destylacji z parą wodną przyczem odpędzili drobną ilość lotnego kw. a z pozostałości, sączonej na gorąco krystalizował kw. sebacynowy.

O ile chodzi o grupę propenilową — CH:CH — CH_3 tworzącą łańcuch boczny związków aromatycznych, to utlenić ją można gładko zapomocą azotynu etylowego i kw. solnego, jak się to okazało u asaronu (trójmetoksypropenilobenzenu) i izoapiolu (dwumetoksy-propenilobenzenu). Dostarczyły one na tej drodze odnośnych aldehydów (asarylowego, apiolowego)[2]). Anetol, utleniany rozc. kw. azotowym w obecności azotanu rtęciowego lub ołowiawego, daje aldehyd anyżowy w dobrej wydajności.*)

Utlenianie izoapiolu na aldehyd apiolowy [Fabinyi i Széki l. c.]. 10 g izoapiolu rozpuszczamy pod chłodnicą zwrotną w 50 cc alkoholu i wlewamy do tego roztworu 7 cc świeżo sporządzonego azotynu etylowego, a bezpośrednio potem 4,5 cc stęż. kw. solnego. Natychmiast rozpoczyna się żywa reakcja, którą miarkujemy przez wstawienie naczynia do zimnej wody. Po ukończeniu reakcji, trwającej najwięcej 10 minut, zawartość kolby rychło się zestala. Sączymy i zebrany przetwór krystalizujemy ponownie z alkoholu. Wydajność 40—45%.

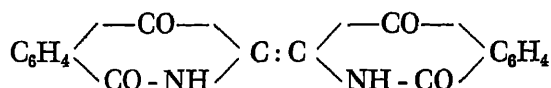
Nieraz łatwemu rozszczepieniu ulega podwójne wiązanie, łączące dwa układy pierścienne. Tak n. p. indygo, gotowane krótko z rozcieńczonym kw. azotowym, tworzy izatynę[3]) w wydajności około 25%; pod działaniem mieszaniny kw. azotowego i chromowego, wymagającem zrazu starannego chłodzenia, ma indygo wytwarzać izatynę w 90% wydajności[4]).

---

[1]) Vesely i Majtl, Bull. Soc. chim. (4) **39**,245 (1926).
[2]) Fabinyi i Széki, Ber. **50**,1338 (1917).
*) Sabbè, Bull. Soc. chim. (3) **21**,1076 (1899); Hoziuchi i Uyeda, tamże (4) **38**,1067 (1925).
[3]) Forrer, Ber. **17**,976 (1884).
[4]) Pat. niem. 229815 (1911).

Zapomocą kw. azotowego można utlenić karbindygo na imid ftalonowy, kw. azotawym zaś utleniono tioindygo na chinon tionaftenu. Dwubifenilenoetylen utlenia się na fluorenon nietylko działaniem silniejszych czynników, jak n. p. kw. chromowego, ale nawet działaniem powietrza, przyczem jednak natura rozczynnika odgrywa poważną rolę[1]).

Utlenianie karbindyga

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}-CO-\\CO-NH\end{matrix}\right\rangle C:C\left\langle\begin{matrix}-CO-\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

na imid ftalonowy $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CO\\ \quad\ |\\CO-NH\end{matrix}\right.$ [Gabriel i Colman Ber. 33,998 (1900)]. Do 10 cc czerwonego, dymiącego kw. azotowego dodajemy drobnemi częściami 2 g karbindyga, ustawicznie przytem mieszając. Powstaje roztwór czerwony, który rychło żółknie. Dodajemy doń lodu aż do zupełnego strącenia osadu, który zbieramy i krystalizujemy z 160 cc wrzącej wody.

Utlenianie tioindyga na chinon tionaftenu [Posner i Wallis, Ber. 57,1677 (1924)]. Do ogrzanej zawiesiny 7 g tioindyga w 700 cc lodowatego kw. octowego wprowadzamy żywy strumień gazowego kw. azotawego, przyczem barwa zawiesiny zwolna jaśnieje. Następnego dnia ponawiamy to samo postępowanie, poczem wypieramy tlenki azotu zapomocą bezwodnika węglowego i sączymy na gorąco. Na sączku pozostaje niezmienione tioindygo (4 g), podczas gdy z przesączu wydziela się czerwono-żółty osad chinonu (1,4 g). Po przekrystalizowaniu topi się w 121^0.

Niektóre barwniki trójfenilometanowe rozkładają się pod działaniem wody utlenionej, dając pochodne benzofenonu.

Utlenianie p-fuksyny lub fioletu krystalicznego na pochodne benzofenonu [Gieorgiewics, Ber. 38,884 (1905)]. Zimny roztwór barwnika zadajemy nasamprzód drobną ilością wody utlenionej, a następnie

[1]) Hantzsch i Glover, Ber. **39**,4156 (1906).

ługiem sodowym aż do stałej reakcji alkalicznej, poczem mieszając dodajemy kroplami wody utlenionej aż do wydzielenia kłaczkowatego osadu. Osad ten krystalizujemy z wody, zakwaszonej kw. siarkowym, poczem z otrzymanego siarczanu wydzielamy wolną zasadę i krystalizujemy ją z rozcieńczonego alkoholu. W ten sposób z fuksyny otrzymujemy p,p-dwuaminobenzofenon, a jego czterometylową pochodną z fioletu krystalicznego.

Czynniki takie, jak nadmanganian, kw. chromowy lub azotowy, których używa się do utleniania nasyconych łańcuchów bocznych w związkach aromatycznych, mogą, rzecz prosta, służyć również do utleniania łańcuchów nienasyconych na grupę karbonową[1]). Niektóre związki stylbenowe dają się utlenić na aldehydy[2]).

Związki o potrójnych wiązaniach dają się rozszczepić działaniem różnych czynników utleniających jak ozon, nadmanganian, kw. azotowy, wytwarzając dwie cząsteczki kw. karbonowych[3]):

$$R_1.C \vdots C.R_2 \longrightarrow R_1.COOH + R_2.COOH$$

ROZSZCZEPIANIE PIERŚCIENI ZAPOMOCĄ UTLENIANIA

Działaniem energicznych czynników utleniających można rozszczepić aromatyczny układ pierścienny i przykład takiej reakcji mamy na str. 60, gdzie benzen działaniem pironadsiarczanów w obecności soli srebrowej tworzy chinon, utleniający się na kwas maleinowy[4]). Dwufenil pod działaniem kwasu chromowego w roztworze kwasu octowego wytwarza kwas benzoesowy, a w analogicznych warunkach bromodwufenil tworzy kw. bromobenzoesowy, p,p-bromonitrodwufenil zaś daje mieszaninę kw. p-bromo i p-nitrobenzoesowego. Grupa aminowa

---

[1]) Por, Luff, Ber. **22**,291 (1889).

[2]) Green i Wahl, Ber. **30**,3101 (1897).

[3]) Krafft, Ber. **11**,1414 (1878); Harries, tamże **40**,4907 (1907); Limpach, Ann. **190**,294 (1877); Dupont, Compt. rend. **149**,1381 (1909).

[4]) O powstawaniu kw. bursztynowego i fumarowego przy elektrolitycznem utlenianiu kw. benzenosulfonowego p. Fichter i Stocker, Helv. chim. acta **7**,1064 (1924).

i wodorotlenowa zmniejsza w zasadzie wytrzymałość pierścienia. Jeżeli tedy jeden z pierścieni zawiera taki podstawnik, to ulega zupełnemu spaleniu; tak tedy p,p-nitroaminodwufenil tworzy jedynie kw. p-nitrobenzoesowy[1]).

Naftalen, utleniany kw. azotowym[2]), chromowym[3]) lub nadmanganianem[4]), tworzy kwas ftalowy. Przy użyciu nadmanganianu powstaje obok kw. ftalowego, także kw. ftalonowy C_6H_4(COOH) (CO.COOH). Najdogodniejsza dziś technicznie stosowana metoda, jest ta, która polega na utlenianiu naftalenu stęż. kw. siarkowym w temp. powyżej 200° w obecności rtęci lub jej soli, jako katalizatora[5]). Z gorszym rezultatem utleniano naftalen zapomocą kw. siarkowego w obecności tlenków ceru, lantanu i pokrewnych pierwiastków[6]). Reakcję utlenienia na kw. ftalowy wykonano również w ten sposób, że parę naftalenu, zmieszaną z tlenem, przeprowadzano nad tlenkiem glinowym, jako katalizatorem[7]).

Ze względu na omawiane na str. 60 i nast. utlenianie węglowodorów na chinony, z drugiej zaś strony ze względu na powyżej przytoczone całkowite spalanie pierścieni, ważne są badania, odnoszące się do zachowania chinonów wobec różnych czynników utleniających. Charrier i Beretta[8]) stwierdzili, że o-benzochinon utlenia się alkalicznym nadmanganianem na kw. szczawiowy, β-naftochinon daje w tych warunkach kw. ftalonowy, podczas gdy woda utleniona w roztworze kwasu octowego utlenia go na kwas ftalowy. Fenantrenochinon, będący przetworem pośrednim utlenienia fenantrenu na kwas

---

[1]) Schultz, Ann. **174**.222 (1874).
[2]) Beilstein i Kurbatow, Ann. **202**,215 (1880).
[3]) Heller, Ber. **45**,674 (1912).
[4]) Tscherniac, Ber. **30**,3108 (1897); **31**.139 (1898); Ullmann, i Uzbachian, Ber. **36**,1805 (1903).
[5]) Pat. niem. 91202 (1897); Z. physik. Chem. **46**,502 (1903).
[6]) Ditz, Chem. Ztg. **29**,581 (1905).
[7]) Chem. Zentr. **1922**. II. 1055. O utlenianiu naftalenu i antracenu zapomocą powietrza w obecności wodorotlenku potasowego: Schrader, Chem. Zentr. **1921**. I. 537. O oksychlorku wanadu Chem. Zentr. **1922**. II. 1140. O działaniu mieszaniny tlenków wanadu i molibdenu: Kusama, Bull. soc. chim. (4), **36**,84 (1924).
[8]) Gazz. chim. ital. **54**,988 (1924).

dwufenowy[1]), tworzy ten ostatni związek zarówno pod działaniem alkalicznego nadmanganianu, jak i wody utlenionej w kwasie octowym[2]).

Z pirenu otrzymano kw. 1,4,5,8-naftalenoczterokarbonowy[3]), a z chryzenu, zależnie od warunków, kw. chryzenowy lub dwuftalilowy[4]). Z dekacyklenu otrzymano kw. trójbenzoilobenzenotrójkarbonowy[5]).

Utlenianie o-benzochinonu na kwas szczawiowy [Charrier i Beretta, l. c.]. 2 g o-benzochinonu ogrzewamy na łaźni wodnej z roztworem 10 g nadmanganianu i 2,5 g wodorotlenku potasowego w 250 cc wody. Po zredukowaniu nadmanganianu dodajemy jeszcze kilka gramów tego związku, aż do trwałego zabarwienia. Roztwór odbarwiamy następnie alkoholem, sączymy, ostrożnie zakwaszamy kw. solnym i zagęszczamy. Z roztworu krystalizuje się kwadriszczawian potasowy.

Utlenianie naftalenu na kwas ftalowy [Pat. niem. 91202]. Mieszaninę 20 g naftalenu, 10 g siarczanu rtęciowego, 260 g stężonego kw. siarkowego i 40 cc wody umieszczamy w retorcie o pojemności 500 cc. W tubulusie umieszczamy termometr, zanurzony w cieczy. Utlenianie rozpoczyna się około 200°, w 250° zaś zaczyna się żywo wywiązywanie bezwodnika węglowego i siarkawego. Kw. ftalowy, bezwodnik ftalowy i kw. siarkowy destylują do odbieralnika, który chłodzimy zimną wodą. Temp. podnosi się zwolna do 300°, poczem pozostałość w retorcie zestala się; można jej użyć do utleniania nowej ilości naftalenu. Destylat rozcieńczamy podwójną ilością wody i gotujemy przez krótki czas. Po oziębieniu zbieramy osad na sączku, przemywamy go małą ilością zimnej wody i suszymy. Wydajność wynosi 8—10 g, czyli 35—40% teor.

---

1) Fittig i Ostermayer, Ann. **166**,367 (1873); Graebe i Aubin, Ann. **247**,203 (1888).

2) Charrier i Beretta, l. c.

3) Bamberger i Philip, Ber. **19**,1998, 3036 (1886); **20**,365 (1887); Ann. **240**,147 (1887).

4) Graebe i Königsberger, Ann. **311**,264 i nast. (1900).

5) Dziewoński, Bull. intern. A. **1913**,465.

Utlenianie fenantrenu na kwas dwufenowy [Fittig i Ostermayer, Graebe i Aubin, l. c.]. Fenantren utleniamy na chinon, ogrzewając go aż do rozpoczęcia reakcji z mieszaniną 1 cz. dwuchromianu potasowego, $1^1/_2$ cz. stęż. kw. siarkowego i 3 cz. wody. Po pewnym czasie wytwarza się pomarańczowo-żółty chinon. 50 g świeżo wydzielonego chinonu ogrzewamy pod chłodnicą z mieszaniną 200 g dwuchromianu potasowego, 300 g kw. siarkowego i 500 g wody, mieszając od czasu do czasu. Po kilku godzinach oddzielamy kw. dwufenowy od niezmienionego chinonu zapomocą roztworu sody.

Utlenianie dekacyklenu na kwas trójbenzoilo-benzenotrójkarbonowy [Dziewoński l. c.]. 10 cz. sproszkowanego dekacyklenu ogrzewamy przez 12—14 godzin w parownicy na wolnym ogniu z mieszaniną 200 cz. stęż. kw. siarkowego, 400 cz. wody i 150 cz. dwuchromianu sodowego. Gdy mieszanina chromowa zmieni barwę na zieloną, zadajemy ją wodą, a wydzielony, czerwono-brunatny, bezpostaciowy osad zbieramy na sączku i przemywamy wodą. Przetwór utlenienia oddzielamy od niezmienionego dekacyklenu zapomocą rozcieńczonego roztworu sody, poczem w przesączu strącamy kw. solnym kw. trójbenzoilo-benzenotrójkarbonowy w postaci galaretowatego, czerwonego osadu. Krystalizujemy go z wrzącego nitrobenzenu. Nie topi się w 360^0.

Utlenianie pirenu na kwas pirenowy $CO\left\langle{CH \atop CH}\right\rangle C_{10}H_4(COOH)_2$ [Bamberger i Philip, l. c.]. 50 g pirenu i 200 g dwuchromianu potasowego ogrzewamy z mieszaniną 250 g stęż. kw. siarkowego i 1250 g wody aż do wystąpienia silnej reakcji. Po jej uspokojeniu się gotujemy tak długo pod chłodnicą zwrotną, aż roztwór przybierze barwę czysto zieloną (około 8 godzin). Wtedy rozcieńczamy go wodą, zbieramy wydzieloną mieszaninę pirenochinonu i kw. pirenowego i wytrawiamy ją przez 5—6 godzin rozcieńczonym roztworem sody w temp., nieprzekraczającej 50^0. Chinon zmienia się przytem z czerwonego na brunatny,

a tę samą barwę na ciecz, fluoryzującą zielono. Gdy z osadu soda już nic nie wydobywa, poddajemy go ponownemu utlenianiu (jak wyżej), przyczem gotowanie trwa 12 godzin. Postępujemy w ten sposób z chinonem tak długo, aż ulegnie zupełnemu utlenieniu na kw. pirenowy (5—6 razy). Wyciągi alkaliczne, zawierające surowy kw. pirenowy w wydajności 30% teor., zakwaszamy kw. solnym, przyczem pierwsze frakcje wydzielającego się kw. pirenowego zbieramy oddzielnie. Zawierają one bowiem największą ilość zanieczyszczeń. Roztwór kw. pirenowego w kw. octowym gotujemy przez kilka godzin z węglem, poczem sączymy i destylujemy nadmiar rozczynnika. Krystalizację ponawiamy tak długo, aż wydzielający się bezwodnik pirenowy uzyska barwę złotożółtą. Rozpuszczamy go w ługu i strącamy kw. pirenowy za pomocą kw. mineralnego.

Utlenianie kwasu pirenowego na kwas 1,4,5,8-natftalenoczterokarbonowy [Bamberger i Philip, l. c.]. Do roztworu 2,5 g bezwodnika kw. pirenowego w małej ilości rozcieńczonego ługu wlewamy 5% roztwór 5,5 g nadmanganianu. Reakcji nie miarkujemy chłodzeniem, a po jej uspokojeniu się ogrzewamy lekko na łaźni wodnej. Po godzinie odbarwiamy nadmiar nadmanganianu, sączymy i w przesączu strącamy kwasem mineralnym, kw. naftalenoczterokarbonowy. Zbieramy go i dla oczyszczenia ogrzewamy go lekko w roztworze słabego ługu z kilkoma okruchami nadmanganianu. Po krótkim czasie usuwamy nadmiar nadmanganianu, sączymy i z rozcieńczonego roztworu strącamy kw. solnym kw. czterokarbonowy, który dokładnie wydziela się dopiero po kilku tygodniach. Wydajność prawie teoretyczna, o ile szlam manganowy wytrawiono dokładnie wrzącą wodą.

Jak u dwufenilu, tak też u naftalenu i innych bardziej złożonych węglowodorów okazuje się wpływ grupy nitrowej i chlorowców w kierunku utrwalenia, a grupy aminowej w kierunku osłabienia pierścienia. Tak n. p. α-nitronaftalen, utleniany kw. chromowym, tworzy kw. nitroftalowy[1]), a cztero-

[1]) Beilstein i Kurbatow l. c.

chloronaftalen, mający podstawniki w jednym pierścieniu, tworzy kw. czterochloroftalowy, podczas, gdy z α-aminonaftalenu powstaje kw. ftalowy.

Znacznie większą różnorodność wyników napotykamy przy utlenianiu związków heterocyklowych, zawierających grupę fenilową jako podstawnik, lub mających rdzeń benzenowy skondensowany z heterocyklowym. Wielki wpływ na rezultat wywiera w pierwszym rzędzie specyficzna wytrzymałość pierścienia heterocyklowego. Tak tedy związki heterocyklowe, w których z pierścieniami benzenowemi złączone są pirydynowe lub dwuazynowe, wykazują przy utlenianiu nadmanganianem, że pierścienie, zawierające azot, mogą być trwalsze od benzenowych. Te bowiem pierścienie, zawierające azot, bywają w wielu wypadkach zachowane, po rozbiciu cząsteczki, w postaci kwasów karbonowych, podczas gdy z pierścienia benzenowego pozostają tylko, jako szczątki, owe węgle, które, jako poprzednio bezpośrednio złączone z układem heterocyklowym, dają grupę karbonową.

Grupę fenilową, podstawiającą wodór grupy NH, można utlenić nadmanganianem zarówno w kwaśnym, jak alkalicznym roztworze, przyczem nieraz z powstałej grupy >N.COOH odczepia się CO_2, wytwarzając imid >NH (Por. str. 22). Tak n.p. 1-fenilo-3-metylo-1,2,4-triazol, utleniany nadmanganiem w kwaśnym roztworze, daje wprost 3-metylo-1,2,4-triazol[1]. Kw. karbonowy 2-fenilamino-1,2,3-triazolu utlenia się nadmanganianem w kwaśnym lub alkalicznym roztworze na kw. karbonowy 1,2,3-triazolu[2], podobnie jak z kw. 5-karbonowego-2-fenilamino-1,2,3,4-tetrazolu powstaje 1,2,3,4-tetrazol na drodze odczepienia dwu cząsteczek bezwodnika węglowego z wytworzonego kw. dwukarbonowego[3]. Z pierwszego przykładu widzimy, że fenil, związany z azotem może łatwiej ulegać utlenieniu niż grupa metylowa. (Por. natomiast str. 21).

[1]) Andreocci. Ber. **25**,227 (1892).
[2]) Pechmann i Baltzer, Ann. **262**,314 (1891).
[3]) Bladin, Ber. **25**,1411 (1892).

Utlenianie 1-fenilo-5-metylopirazolu na metylopirazol [Knorr, Ann. 279,223 (1894)]. 13 g metylofenilopirazolu rozpuszczamy w mieszaninie 650 g wody i 130 g kw. siarkowego i utleniamy na zimno zapomocą 130 g sproszkowanego nadmanganianu, dodawanego małemi częściami wśród ciągłego mieszania. Reakcja trwa około 4 godzin, poczem sączymy, zadajemy przesącz silnym ługiem sodowym i destylujemy z parą wodną tak długo, jak długo destylat mętnieje po dodaniu sublimatu (3 litry destylatu zawierają około 5 g przetworu). Destylat zakwaszamy kw. solnym, tak, by ciecz zawierała go ponad 5% i parujemy do sucha. Z pozostałości wyczerpujemy alkoholem chlorowodorek metylopirazolu.

Utlenianie kwasu 4-karbonowego-2-feniloamino-1,2,3-triazolu na kwas karbonowy 1,2,3-triazolu [Pechmann i Baltzer, l. c.]. 70—80 g związku aminofenilowego rozpuszczamy w nadmiarze ługu sodowego w kolbie 5 litrowej i nasamprzód w zwykłej temp., a potem na łaźni wodnej zadajemy tak długo roztworem 400—500 g nadmanganianu, nasyconym na ciepło, aż barwa nadmanganianu pozostaje zachowana. Wtedy odbarwiamy roztwór alkoholem, sączymy, wygotowując osad wodą i zebrane przesącze odparowujemy do 2—2½ litrów. Zagęszczony roztwór, zakwaszamy kw. octowym, strącamy wapnem wytworzony kw. szczawiowy i sączymy po oziębieniu. W przesączu strącamy nadmiarem octanu miedziowego sól miedziową kw. 1,2,3-triazolokarbonowego.

Przebieg utleniania zależy w wielu wypadkach od warunków reakcji: o ile przy utlenianiu fenilopirydyny w kwaśnym roztworze rdzeń pirydynowy okazuje się trwalszy od benzenowego i otrzymujemy kw. pirydyno-karbonowy, o tyle w roztworze alkalicznym (obojętnym) rzecz się ma przeciwnie, bo powstaje kw. benzoesowy obok nikłej ilości kw. pirydynokarbonowego[1]). Bezwątpienia pozostaje to w związku z »nienasyconym« charakterem azotu trójwartościowego, jako grupy aktywizującej,

[1]) Czyczybabin, Ber. **37**,1373 (1904).

według zapatrywań Vorländera[1]). Z powyższego zjawiska nie można jednak wyprowadzić ogólniejszej reguły, bo jak okazuje się z badań Millera[2]) rodzaj substancji wywiera również wielki wpływ na wynik reakcji: chinolina utleniana nadmanganianem w alkalicznym rozczynie tworzy kw. chinolinowy, a w tym samym kierunku przebiega reakcja u chinoliny, podstawionej alkilem w pierścieniu benzenowym. O ile podstawnik alkilowy znajduje się w pozycji α pierścienia pirydynowego, to w tych samych warunkach, co powyżej pierścień pirydynowy ulega utlenieniu i powstaje kw. acyloantranilowy; o ile podstawnik alkilowy znajduje się w pozycji γ, to utlenieniu ulega pierścień benzenowy. Wymieniony wpływ podstawnika w pozycji α zostaje również utrzymany, jeżeli utlenianie odbywa się w rozczynie kwaśnym; wstąpienie drugiego podstawnika w pozycję β nie zmienia wyniku, podczas gdy wstąpienie w pozycję γ powoduje zachowanie pierścienia pirydynowego, a utlenienie benzenowego, tak samo, jak przy jednosubstytucji w pozycji γ. W izochinolinie trwałość rdzenia pirydynowego i benzenowego jest jednakowa. Pod wpływem utleniania w alkalicznym środowisku tworzy się prawie równa ilość kw. ftalowego i cynchomeronowego[3]). Utlenianie α-metyloindolu nadmanganianem w alkalicznym roztworze daje wynik analogiczny do utleniania α-alkilochinoliny, tworzy się bowiem kw. acetyloantranilowy.

Nie mogąc omawiać wyniku utleniania wszystkich związków heterocyklowych, pragnęlibyśmy tylko zaznaczyć, że kw. moczowy dostarcza bardzo licznych związków, których wytworzenie zależne jest od natury środowiska i czynnika utleniającego[4]).

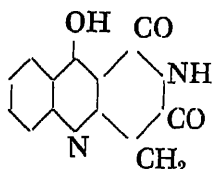
Trudności przy utlenianiu bardzo złożonych związków heterocyklowych ilustruje np. praca Bratza i Niementowskiego[5]). Florchinil nie utlenia się ani działaniem alkalicznego nad-

---

[1]) Vorländer, Ann. **320**,66, 99 (1901); Ber. **34**,1632 (1901).
[2]) Ber. **24**,1905 (1891).
[3]) Hoogewerff i van Dorp, Rec. trav. chim, **4**,285 (1895).
[4]) Biltz i współpr., J. prakt. chem. (2) **106**,108 (1924); **113**.77 (1926). Utlenianie elektrochemiczne: Fichter i Kern, Helv. acta chim. **9**,429 (1926).
[5]) Rozpr. Akad. **57**,61 (1917).

manganianu, ani kw. chromowego w roztworze octu lodowatego. Dopiero utlenianie zapomocą dwuchromianu w miernie stęż. kw. azotowym, lub zapomocą mieszaniny kw. siarkowego i dwutlenku cerowego dostarczyło kw. pirchinakrydynodwukarbonowego.

Utlenianie trójoksybenzonaftyrydyny

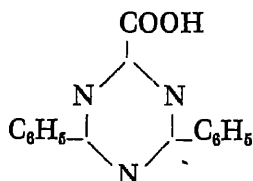
OH CO NH CO N CH$_2$

na kwas kinurowy $C_6H_4\begin{cases}COOH \\ NH.CO.COOH\end{cases}$ [Niementowski i Sucharda, Rozpr. Akad. 56,337 (1917), J. prakt. chem. (2) 94,199 (1916)]. 2 g trójoksynaftyrydyny rozpuszczamy w 120 cc $^1/_{10n}$ ługu potasowego i 180 g wody i do letniego roztworu wkraplamy rozczyn 12 g nadmanganianu w 200 cc wody, ustawicznie mieszając turbiną. Następnie gotujemy przez $^3/_4$ godziny, odbarwiamy alkoholem niezmieniony nadmanganian, sączymy, wygotowujemy osad zapomocą $^1/_2$ litra wody i złączone przesącze parujemy. Po zagęszczeniu roztworu do 300 cc dodajemy 5 g kw. octowego lodowatego i strącamy sól ołowiawą zapomocą roztworu 4 g octanu ołowiawego w 30 cc wody. Osad, zebrany po ostygnięciu i dokładnie przemyty wodą, spłukujemy do kolby zapomocą 150 cc wody i na gorąco rozkładamy siarkowodorem. Następnie sączymy na gorąco, zagęszczamy do 70 cc i oziębiamy; wydzielony osad krystalizujemy z gorącej wody, zakwaszonej kw. solnym.

Utlenianie 4-fenilocynnoliny na kwas 4-fenilo-pirydazyno-4,6-dwukarbonowy [Stoermer i Fincke, Ber. 42,3128 (1909)]. 3 g fenilocynnoliny w 250 cc wody ogrzewamy na łaźni wodnej i wkraplamy roztwór 15 g nadmanganianu w 300 cc wody. Gdy ustanie zużycie nadmanganianu odbarwiamy roztwór

alkoholem, sączymy, przemywamy wodą i złączone przesącze zagęszczamy do małej objętości. Po zakwaszeniu kw. siarkowym lub azotowym otrzymujemy kw. dwukarbonowy w ilości 3,2 g. Krystalizujemy go z gorącej wody, zakwaszonej kw. azotowym.

U t l e n i a n i e f e n a z o n u n a k w a s p i r a z y n o-3,4,5,6-c z t e r o k a r b o n o w y [Täuber, Ber. 28,451 (1895)]. Do zawiesiny dokładnie sproszkowanego fenazonu w wodzie, zalkalizowanej kilkoma kroplami ługu potasowego i ogrzanej na łaźni wodnej, wkraplamy, mieszając, 4% roztwór nadmanganianu (3,6 g fenazonu wymaga około 38 g nadmanganianu). Gdy barwa nadmanganianu utrzymuje się, mimo dłuższego ogrzewania, odbarwiamy dodatkiem alkoholu, sączymy, a przesącz silnie zagęszczony, zakwaszamy kw. solnym. Wydzielony osad soli dwupotasowej kw. pirazynoczterokarbonowego rozpuszczamy w gorącej wodzie i zadajemy alkoholem aż do zmętnienia.

U t l e n i a n i e 2-m e t y l o-4,6-d w u f e n i l o-1,3,5-t r ó j a z y n y n a k w a s 4,6-d w u f e n i l o-1,3,5-t r ó j a z y n o-2-k a r b o n o w y

```
            COOH
             |
            / \
           N   N
  C6H5—|       |—C6H5
          \   /
            N
```

[Krafft i König, Ber. 23,2383 (1890)]. 9 g wymienionego związku metylowego dodajemy do roztworu 18 g nadmanganianu i 18 g wodorotlenkn potasowego w 900 cc wody i ogrzewamy przez 12—15 godzin do słabego wrzenia. Nadmiar nadmanganianu usuwamy alkoholem, sączymy na gorąco, wygotowujemy osad 1 litrem wody i przesącz zakwaszamy, kw. solnym. Wydzielony kw. karbonowy krystalizujemy z rozcieńczonego alkoholu. P. t. około 192°.

UTLENIANIE ZWIĄZKÓW ALICYKLOWYCH

Przy utlenianiu związków alicyklowych w pierwszym rzędzie najczęściej bywają zaatakowane te grupy, które są uboższe w wodór, a u związków tlenowych te, które zawierają tlen. Jeżeli związek alicyklowy zawiera podwójne wiązanie, to tu następuje przyłączenie grup wodorotlenowych, a następnie rozerwanie pierścienia. U ketonów, zawierających grupę karbonilową w sąsiedztwie podwójnego wiązania, może rozerwanie pierścienia nastąpić albo pomiędzy karbonilem, a sąsiednim węglem, wiązanym podwójnie, albo też w miejscu podwójnego wiązania. W ketonach nasyconych rozerwanie pierścienia następuje najczęściej pomiędzy karbonilem a tą sąsiednią grupą, która jest uboższą w wodór. Zwłaszcza u związków bardziej złożonych napotykamy na częste wyjątki od reguł powyżej podanych.

Cykloheksan utlenia się dość trudno; pod wpływem długotrwałego działania stęż. kw. azotowego wytwarza kw. adypinowy[1]). Znacznie łatwiej utlenia się cykloheksanol działaniem kw. azotowego lub nadmanganianu na kw. adypinowy[2]), a p-metylocykloheksanol na kw. β-metyloadypinowy[3]). Również łatwo ulega utlenianiu na kw. adypinowy cykloheksen[4]) i jego dwubromowa pochodna. Węglowodór nienasycony, jakim jest pinen,

zawierający ugrupowanie

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ CH = & C - & CH \\ | & & / \, | \end{array}$$

tworzy w temp. 0^0 pod działaniem nadmanganianu kw. pinonowy o równej ilości atomów węgla[5]), w którym nastąpiło rozerwanie podwójnego wiązania i wytworzenie z jednego atomu węgla grupy karbonowej, z drugiego zaś węgla wytworzenie grupy karbonilowej

---

[1]) Aschan, Ber. **32**,1771 (1899).

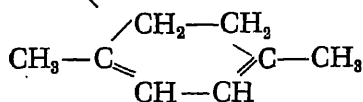
[2]) Bouveault i Locquin, Bull. soc. chim. (4), **3**,437 (1908); Mannich i Hâncu, Ber. **41**,575 (1908); Holleman i współpr., Rec. trav. **24**,19 (1905).

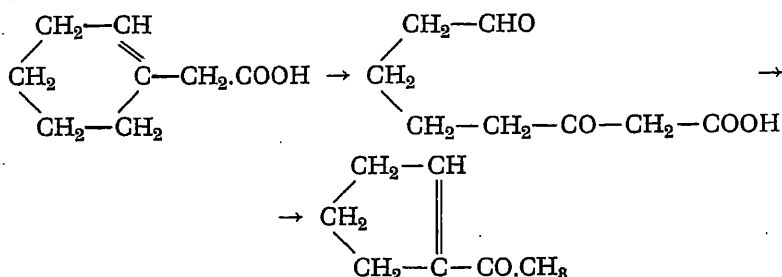
[3]) Sabatier i Mailhe, Chem. Zentr. **1914**, I, 1992.

[4]) Zieliński i Górski, Ber. **44**,2314 (1911).

[5]) Baeyer, Ber. **29**,22 (1896); o odmiennym wyniku utlenienia przy pomocy powietrza porów. Ber. **46**,1178 (1913), **47**,2623 (1914).

```
                         /
w układadzie CH3.CO.CH. Dwuhydro-p-ksylen
                         \
```

```
             /CH2—CH2
    CH3—C<          >C—CH3
             \CH—CH
```

tworzy pod działaniem nadmanganianu acetoniloaceton[1]) a kw. cykloheksenokarbonowy, utleniany tym samym czynnikiem, daje przetwór anormalnej reakcji, mianowicie acetylocyklopenten[2]).

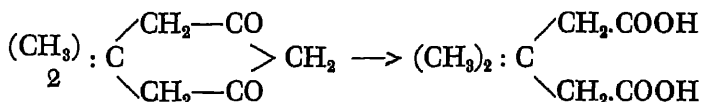
```
 CH2—CH                     CH2—CHO
 /     \\                   /
CH2      C—CH2.COOH  →  CH2                              →
 \     /                   \
 CH2—CH2                    CH2—CH2—CO—CH2—COOH

                      CH2—CH
                     /     ||
                 → CH2     ||
                     \     ||
                      CH2—C—CO.CH3
```

Utlenianie cykloheksanolu na kwas adypinowy [Bouveault i Locquin l. c.]. 1620 g stęż. kw. azotowego ogrzewamy do wrzenia pod chłodnicą zwrotną (korek azbestowy!) w kolbie o 3—4 l pojemności i w ciągu 3 godzin wkraplamy 300 g cykloheksanolu. Z chwilą rozpoczęcia reakcji wystarcza słabe ogrzewanie, by utrzymać płyn w stanie wrzenia. Po wprowadzeniu całej ilości cykloheksanolu ogrzewamy jeszcze przez 10 minut, poczem wylewamy przetwór reakcji do parownicy i oziębiamy go. Kw. adypinowy wydziela się w ilości około 225 g; zebrawszy go, przemywamy małą ilością wody i suszymy w eksykatorze próżniowym. W ługach pokształtnych pozostaje mieszanina innych kwasów.

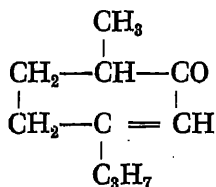
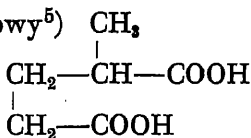
Utlenianie cykloheksanolu na kwas adypinowy [Mannich i Hâncu l. c.]. 120 g sody krystalicznej rozpuszczamy w 1 litrze wody, dodajemy 60 g cykloheksanolu i mieszając dolewamy roztwór 270 g nadmanganianu w 5 l wody. Po 3 dniach sączymy, zagęszczamy

[1]) Auwers i Hessenland, Ber. **41**,1819 (1908).
[2]) Wallach i Perkin jun., Ber. **42**,145 (1909).

przesącz do 500 cc, zobojętniamy kw. solnym i nadmiarem (120 g) kw. solnego 38% strącamy kw. adypinowy. Wydajność 71 g = 80%.

Działanie czynników utleniających na ketony tego szeregu niech ilustrują następujące przykłady: Kamfora działaniem kw. azotowego utlenia się na kw. kamforowy, a analogicznemu rozerwaniu pierścienia ulega kw. ketopinowy, utleniając się na kw. karbonoapokamforowy[1]). Pulegon[2]) i menton[3]) działaniem nadmanganianu w alkalicznym roztworze utlenia się na kw. β-metyloadypinowy, a dwumetylodwuhydrorezorcynę utlenia podchloryn sodowy na kw. ββ-dwumetyloglutarowy[4]):

$$(CH_3)_2 : C \begin{matrix} \diagup CH_2—CO \\ \\ \diagdown CH_2—CO \end{matrix} > CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2 : C \begin{matrix} \diagup CH_2.COOH \\ \\ \diagdown CH_2.COOH \end{matrix}$$

Przebieg utleniania karwenonu i izoacetoforonu zapomocą rozcieńczonego nadmanganianu wskazuje, jak różnie mogą się zachowywać analogicznie nienasycone ketony. Karwenon

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ CH_2 & — & CH & — & CO \\ | & & & & | \\ CH_2 & — & C & = & CH \\ & & | & & \\ & & C_3H_7 & & \end{array}$$

daje kw. α-metyloglutarowy[5])

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ CH_2 & — & CH & — & COOH \\ | & & & & \\ CH_2 & — & COOH & & \end{array}$$

podczas gdy izacetoforon

$$(CH_3)_2 : C \begin{matrix} \diagup CH_2—CO \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad CH \\ \diagdown CH_2— \overset{}{C} \diagup\!\!\diagup \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{matrix}$$

1) Bredt i May. Chemiker Ztg. **34**,65 (1910).
2) Semmler, Ber. **25**.3515 (1892).
3) Manasse i Rupe Ber. **27**,1818 (1894).
4) Komppa, Ber. **32**,1423 (1899).
5) Tiemann i Semmler, Ber. **31**,2889 (1894).

wytwarza kilka przetworów rozszczepienia pierścienia, którego ostatnim etapem jest kw. dwumetylobursztynowy[1]). Rozerwanie pierścienia następuje tu w miejscu podwójnego wiązania, u karwenonu zaś pomiędzy grupą karbonilową a węglem nienasyconym.

Utlenianie pulegonu na kwas β-metyloadypinowy [Semmler l. c.]. 100 cz. pulegonu utleniamy zimnym, rozcieńczonym roztworem 210 cz. nadmanganianu. Po skończonej reakcji wydalamy parą wodną nienaruszony pulegon a pozostałość sączymy; przesącz zakwaszamy kw. siarkowym i wyczerpujemy eterem. Po odpędzeniu eteru krystalizujemy kw. metyloadypinowy z benzenu i ligroiny. P. t. 89°.

W związkach, zawierających, obok rdzenia aromatycznego, pierścień alicyklowy, ten ostatni nasamprzód ulega utlenieniu. Tak tedy acenaften utleniany w kw. octowym tworzy kw. 1,8-naftalenodwukarbonowy[2]), 1-metylo-4-izopropilo-5,6,7,8-czterohydronaftalen, utleniany kw. azotowym w 150°, tworzy kw. mellofanowy[3]) (kw.1,2,3,4-benzenoczterokarbonowy), a kw. abietynowy, utleniany zapomocą braunsztynu i kw. siarkowego, daje kw. wielokarbonowe benzenu[4]). Inden, utleniany nadmanganianem[5]), tworzy kw. homoftalowy $C_6H_4(CH_2COOH)(COOH)$. Pierścień benzenowy staje się jednak mniej odporny, gdy wprowadzimy doń grupę aminową jako podstawnik[6]).

Utlenianie kwasu acenaftenosulfonowego na kwas sulfonaftalenodwukarbonowy (Dziewoński i Stołyhwo, Bull. intern. Acad. 1924,170 i Ber. 57,1537 (1914)]. 10 g soli sodowej danego kw. sulfonowego rozpuszczamy w 300 cc kwasu octowego, dodajemy 30 g

---

[1]) Bredt i Rübel, Ann. **299**,160 (1898).

[2]) Gräbe i Gfeller, Ber. **25**,653 (1892). O analogicznym wyniku utleniania acenaftochinoliny p. Stewart, J. Chem. Soc. **127**, 1331 (1925).

[3]) Ružicka i współpr., Helv. acta chim. **6**,1089 (1923).

[4]) Ružicka l. c.

[5]) Heusler i Schiefer. Ber. **32**,28 (1899).

[6]) Bamberger i współpr. **21**,1895 (1888); **22**,967 (1889).

dwuchromianu sodowego i ogrzewamy na łaźni olejnej przez 2 godziny do 120—125°. Osad, wydzielający się na zimno, przemywamy kilkakrotnie małą ilością kw. octowego, poczem oczyszczamy go przez rozpuszczenie w gorącej wodzie i wysolenie. Otrzymaną w ten sposób sól jednosodową kw. sulfonaftalenodwukarbonowego krystalizujemy z alkoholu.

Utlenianie 1-metylo-4-izopropilo-5,6,7,8-czterohydronaftalenu na kwas mellofanowy [Ružicka l. c.]. 0,8 g danego węglowodoru ogrzewamy w zatopionej rurze przez 15 godz. do temp. 150° z mieszaniną 3 cc dymiącego kw. azotowego i 2 cc wody, poczem przez tę samą liczbę godzin ogrzewamy do 180°. Następnie zawartość rury odparowujemy i pozostały kw. mellofanowy krystalizujemy z stęż. kw. solnego.

Rozszczepienie łańcucha w węglowodorach parafinowych.

Utlenianie wyższych węglowodorów szeregu metanowego, zawartych w parafinie, odbywa się działaniem tlenu w temp. około 150°. Jako katalizatory mają tu oddawać usługi tlenki manganu[1]), związki ołowiu lub wanadu[2]); o różnych sposobach wykonania tej reakcji, także bez katalizatorów, zdaje sprawę obszerna literatura[3]). Czynnikiem utleniającym mogą być również tlenki azotu[4]).

Inny sposób rozszczepienia polega na chlorowaniu parafiny, odczepianiu chlorowodoru z wytworzonych związków i utlenianiu powstałych olefinów zapomocą nadmanganianu lub ozonu[5]).

---

[1]) Ber. **53**,63, 1567 (1920); Chem. Zentr. **1920**,II,22.
[2]) Chemiker Ztg. **1920**,309, 742.
[3]) Ber. **53**,987, 922 (1920); Chemiker Ztg. **1921**,177; Chemiker Zentr. **1921**,II, 375—377.
[4]) Helv. acta chim. **3**,721 (1920).
[5]) Ber. **53**,2128 (1920); Chem. Zentr. **1921**,II, 379.

UTLENIANIE AMIN NA HYDROKSYLAMINY, OKSYMY, TLENKI ZASAD TRZECIORZĘDNYCH I INNYCH

Wynik utleniania grup aminowych pierwszorzędnych zapomocą kw. Cara, zobojętnionego węglanem potasowym (magnezowym) zależy od tego, czy grupa aminowa jest złączona z węglem grupy CH_2 czy też CH, czy wreszcie z węglem wiązanym trzeciorzędnie. W pierwszym przypadku powstają oksymy, w drugim hydroksylaminy; wydajność jest na ogół bardzo mała, wymienione bowiem przetwory utlenienia ulegają dalszemu utlenieniu. W trzecim przypadku powstają związki nitrozowe (p. następny rozdział). Reakcję powyższą badano u aniliny[1]), etyloaminy[2]) izopropiloaminy, γ-aminopentanu, feniloetyloaminy i benzohydrylaminy[3]).

Utlenianie benzohydrylaminy na oksym benzofenonu (Bamberger, l. c.). 5 g wymienionej zasady wytrząsamy przez 6 godz. z 116 cc zobojętnionego kw. Cara, zawierającego 0,82 g czynnego tlenu, poczem zbieramy wydzielony żółty osad. Składa się on z 3,7 g siarczanu benzohydrylaminy i 1,35 g oksymu benzofenonu, który można wyczerpać eterem.

Jako dalszy przetwór utlenienia aldoksymów R.CH:NOH powstają kw. hydroksamowe $R.C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown NOH\end{matrix}$, które można wykryć zapomocą reakcji barwnej z chlorkiem żelazowym. W ten sposób dadzą się wyśledzić nawet drobne ilości amin — $CH_2.NH_2$.

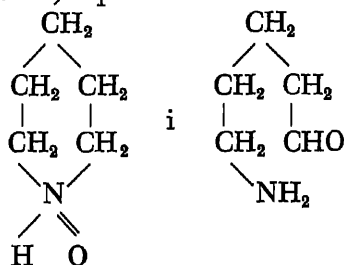
Postępuje się przytem w następujący sposób[4]): 1—2 kropli płynnej zasady, lub odpowiednią ilość związku stałego, ogrzewamy nad palnikiem przez 15 sekund z 1,5—2 cc zobojętnionego, 0,9%-go kw. Cara, a następnie część płynu zadajemy silnie rozcieńczonym roztworem chlorku żelazowego. Powstaje zabarwienie fiołkowo-czerwone. Gdyby próba wy-

[1]) Bamberger i Tschirner, Ber. **32**,1675 (1899).
[2]) Bamberger, Ber. **35**,4293 (1902).
[3]) Bamberger i Seligmann, Ber. **36**,685 (1903).
[4]) Bamberger, Ber. **36**,685 (1903),

padła ujemnie lub słabo, wykonywamy ją z resztą roztworu po dalszem 15—20 sekundowem ogrzewaniu, albo po dodaniu kropli silnie rozcieńczonego kw. solnego.

Opisany sposób utleniania powoduje u zasad drugorzędnych powstawanie całego szeregu związków. Tak n. p. z metyloaniliny otrzymano fenilohydroksylaminę, nitrobenzen, nitrozobenzen, azobenzen, azoksybenzen, aldehyd mrówkowy, metyleno-dwufenilohydroksylaminę i t. d.[1]). Prawdopodobnie pierwszym przetworem jest tu eter N-metylowy fenilohydroksylaminy. Dwupropiloamina tworzy dwupropilohydroksylaminę[2]). Dwufeniloamina, nie ulegająca utlenieniu zapomocą kw. nadsiarkowego, tworzy pod działaniem nadtlenku benzoilu lub acetylu N-acylo-o-oksydwufenilaminę; związek ten jest ostatnim etapem reakcji, przebiegającej w sposób dość złożony[3]).

Drugorzędne zasady pierścienne typu piperydyny (piperydyna, α-alkilopiperydyna, α_1, α_2-dwualkilopiperydyna, czterohydroizochinolina, nie zaś czterohydrochinolina) utleniają się działaniem wody utlenionej na związki, reagujące już to jako tlenki zasad (p. niżej), już to jako aminoaldehydy o otwartym łańcuchu[4]) np.

```
        CH2            CH2
       /   \          /   \
    CH2     CH2    CH2     CH2
     |       |   i  |       |
    CH2     CH2    CH2     CHO
       \   /          \
         N             NH2
       /   \\
      H     O
```

Zasady trzeciorzędne pod działaniem wody utlenionej lub kw. Cara tworzą tlenki zasad $(R)_3N:O$. Reakcji tej ulegają zarówno dwualkiloaniliny[5]), dwualkilonaftylaminy[6]) alkilami-

[1]) Bamberger i Vuk, Ber. **35**,703 (1902).

[2]) Wolffenstein i Mamlock, Ber. **33**,159 (1900).

[3]) Gambarjan, Ber. **42**,4003 (1909).

[4]) Wolffenstein i współpr., Ber. **25**.2777 (1892); **28**,1459 (1895); **30**,2189 (1897): **31**,2687 (1898).

[5]) Bamberger i współpr. Ber. **32**.342 (1899); **33**,1785 (1900); **35**,1082 (1902).

[6]) Meisenheimer, Ann. **385**,128 (1911).

nowe pochodne dwu- i trójfenilometanu[1]), jak i złożone trzeciorzędne zasady z klasy alkaloidów[2]). Trójmetyloamina tworzy tlenek pod działaniem ozonu[3]), metyloaliloanilina zaś utlenia się na tlenek zasady tylko działaniem kw. nadbenzoesowego[4]). Substytucja w pozycji orto utrudnia lub uniemożliwia powstanie tlenku zasady.

Utlenianie dwumetyloaniliny na tlenek zasady [Bamberger i Tschirner, Ber. **32**,342 (1899)]. 50 g dwumetyloaniliny utleniamy zapomocą 1410 cc 3,2%-wej wody utlenionej w temp. 60—70°, bardzo silnie mieszając turbiną. Po 12 godz., gdy zniknie woń dwumetyloaniliny, parujemy roztwór na wolnym ogniu do połowy objętości i strącamy pikrynian tlenku dwumetyloaniliny roztworem 95 g kw. pikrynowego w 1710 cc wrzącej wody.

Wolny tlenek można otrzymać w następujący sposób: [Bamberger, Ber. 35,1082]. Do 890 cc słabo kwaśnego, lodowo zimnego roztworu Cara, zawierającego 7 g czynnego tlenu, dodajemy częściami 50 g dwumetyloaniliny, mieszając przytem silnie. Zasada rozpuszcza się natychmiast, przyczem objawia się słaba woń nitrobenzenu. Po jednogodzinnem ziębieniu lodem uwalniamy ciecz od nitrobenzenu przez wyczerpanie eterem, poczem alkalizujemy ją ostrożnie zapomocą 33% ługu sodowego, wyczerpujemy ponownie eterem i parujemy na łaźni wodnej. Gdy poczynają się wydzielać oleiste krople dodajemy sproszkowanego, bezwodnego siarczanu sodowego, aż do obfitego wydzielenia się oleistego tlenku zasady. Następnie ogrzewamy przez 5 minut, wlewamy do rozdzielacza i dokładnie oddzielamy warstwę oleistą od wodnej; następnie rozpuszczamy ją w bezwodnym alkoholu i poddajemy krystalizacji w eksykatorze próżniowym.

Utlenianie metyloetylonaftylaminy na tlenek zasady [Meisenheimer, Ann. **385**,128 (1911)]. 5 g zasady i 250 cc zimnego kw. nadsiarkowego (o 2½—3 g

1) Bamberger i Rudolf, Ber. **39**,4285 (1906).
2) Freund i Speyer, Ber. **43**,3310 (1910).
3) Strecker i Thienemann, Ber. **53**,2112 (1920).
4) Meisenheimer, Ber. **52**,1667 [1919].

czynnego tlenu w litrze)[1]) mieszamy silnie w zwykłej temp. Nie zwracając uwagi na siarczan tlenku, zbierający się oleisto na ścianach naczynia, alkalizujemy ostrożnie silnym ługiem sodowym i wydzielający się, szybko krystalizujący tlenek zasady zbieramy i oczyszczamy przez krystalizację z octanu etylowego.

Utlenianie grupy NH_2 na NO i NO_2

Aminy o grupie NH_2, złączonej z węglem trzeciorzędnie wiązanym (por. poprzedni rozdział) mogą wytwarzać związki nitrozowe drogą bezpośredniego utlenienia. Utlenienie to odbywać się może działaniem nadmanganianu na roztwór aminy, zawierającej nieco formaliny[2]). Wydajniejsza jest metoda utleniania kw. nadsiarkowym. W ten sposób otrzymano związki nitrozowe z aniliny[3]), nitranilin[4]), fenilenodwuaminy[4]) nitroanizydyny[5]) kw. aminobenzoesowego[6]). Najdogodniejszą metodą wydaje się być jednak ta, która polega na stosowaniu kwasu nadoctowego[7]). Stosowano ją u aniliny, p-toluidyny, nitroanilin i kw. antranilowego.

Utlenianie o-nitroaniliny na o-nitronitrozobenzen [Bamberger i Hübner l. c.].

10 g o-nitroaniliny rozpuszczamy w 900 cc gorącej wody, poczem mieszamy silnie i chłodzimy lodem, aby wydzielić ją w postaci drobnokrystalicznej. Następnie zawiesinę tę, po dokładnem oziębieniu, zadajemy mieszaniną pironadsiarczanu, lodu i stęż. kw. siarkowego, zawierającą 2,4 g czynnego tlenu i mieszamy przez 16 godzin w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną. Powstały osad (9,6 g) zbieramy, przemywamy, dzielimy na 3 części i destylujemy z parą wodną każdą część z osobna, aby całość możliwie krótko stykała się z gorącą wodą. W odbieralniku krystalizuje się o-nitronitrozobenzen.

---

[1]) Por. str. 6.
[2]) Bamberger i Tschirner, Ber. **31**,1524 (1898).
[3]) Pat. niem. 110575 (1900).
[4]) Bamberger i Hübner, Ber. **36**,3803 (1903).
[5]) Baeyer i Knorr, Ber. **35**,3034 (1902).
[6]) Freundler i Sevestre. Compt. rend. **147**,981 (1908).
[7]) D'Ans i Kneip, Ber. **48**,1144 (1915).

Utlenianie aniliny na nitrozobenzen [D'Ans i Kneip l. c.]. Do chłodzonej wodą mieszaniny 3 g aniliny, 100 g wody i 16 g dwuwęglanu sodowego (dodanego dla zobojętnienia kw.) wlewamy szybko 12,5 g 41% kw. nadoctowego, rozcieńczonego zapomocą 30 cc wody i mieszamy silnie. (Ilość teor. obliczona = 12,1 g kw. powyższego stężenia). Otrzymujemy 2,4 g nitrozobenzenu, obok drobnej ilości azoksybenzenu.

Utlenianie kwasu 2-aminometatoluilowego na kwas 2-nitrozometatoluilowy [Freundler i Sevestre l. c.]. Do zobojętnionego roztworu kw. Cara, zawierającego około 4 g czynnego tlenu, dodajemy naraz roztwór 27 g aminokwasu, zobojętnionego węglanem potasowym. Mieszanina ta, pozostawiona w zwykłej temp. przez 24 godzin, staje się kwaśna i wydziela drobną ilość siarczanu aminokwasu. Sączymy i w przesączu strącamy kw. solnym kw. nitrozo-metatoluilowy. Krystalizujemy go z alkoholu metylowego. P. t. 172—173°.

Zasady alifatyczne, wzoru $(R)_3C.NH_2$, jak butylamina i pentylamina, tworzą również związki nitrozowe, o ile na ich roztwór eterowy działamy obojętnym odczynnikiem Cara. Utlenianie postępuje jednak dalej i obok nitrozowych otrzymujemy także związki nitrowe[1]).

Aminy aromatyczne można utlenić na związki nitrowe działaniem 10% roztworu nadtlenku sodowego; wydajność jest mała[2]). Lepszą wydajność zapewnia działanie pironadsiarczanu w kw. siarkowym, w obecności azotanu srebrowego, jako katalizatora. Tak np. nitroanilina daje dwunitrobenzen, nitrotoluidyna zaś nitronitrozotoluen[3]).

Utlenienie p-nitraniliny na p-dwunitrobenzen [Witt i Kopetschni, l. c.]. 50 g p-nitraniliny rozpuszczamy w mieszaninie 125 cc stęż. kw. siarkowego i 55 g wody. Do tego roztworu dodajemy częściami, w temp.

---

1) Por. Ber. **34**,2264; **36**,705. 3827; **42**,500, 1886 (1909).

2) Fischer i Trost, Ber. **26**,3083 (1893).

3) Witt i Kopetschni, Ber. **45**,1134 (1912); Meisenheimer Hesse, Ber. **52**,1162 (1919).

40—45° 175 g pironadsiarczanu amonowego i 0,3 g azotanu srebrowego. Wydziela się osad, który zbieramy po 24 godz. i destylujemy z parą wodą. Wydajność 5—6 g p-dwunitrobenzenu; pozostałość składa się z dwunitroazobenzenu i dwunitroazoksybenzenu.

Utlenianie związków, zawierających grupę NOH na związki o grupie NO lub NO_2

Do utleniania hydroksylamin alifatycznych na związki nitrozowe używano różnych czynników, jak chloru[1]), dwuchromianu w rozcieńczonym kw. siarkowym[2]), kw. azotawego[3]), tlenku rtęciowego[4]) i nadmanganianu; ten ostatni łatwo utlenia dalej na związki nitrowe[5]).

Utlenianie nitrylu kwasu hydroksylaminoizomasłowego na nitryl kwasu nitrozoizomasłowego. I. Związek hydroksylaminowy rozpuszczamy w 10-krotnej ilości wody, ziębimy lodem i wprowadzamy tak długo chlor, aż ciecz zachowa jego woń, mimo energicznego wytrząsania. Wydzielające się rychło oleiste kropelki zmieniają się na jasno-błękitne kryształki związku nitrozowego. Wydajność prawie teoretyczna. [Piloty i Schwerin l. c.]. II. 5 g związku hydroksylaminowego rozpuszczamy w 50 g wody i wkraplamy powoli 5% roztwór 8,5 g nadmanganianu, zmieszany z 8 g stęż. kw. siarkowego, zważając na to, by temp. nie przekroczyła 30°. Koniec reakcji objawia się tem, że nadmanganian nie odbarwia się po dłuższem staniu. Wtedy dodajemy dwusiarczynu dla usunięcia MnO_2, nasycamy solą i wyczerpujemy eterem. Wyciąg przemywamy słabym roztworem sody, potem wodą i suszymy siarczanem sodowym. Po odparowaniu eteru frakcjonujemy pozostałość pod zmniejszonem ciśnieniem. P. wrz. 73° (12 mm). [Steinkopf, Ber. **44**,2895].

O odczepieniu grupy CH_2OH przy utlenianiu związku hydroksylaminowego na nitrozowy p. Ber. **30**,1656 (1897).

---

1) Piloty i Schwerin, Ber. **34**,1863 (1901).
2) Piloty i Ruff, Ber. **31**,224,457 (1898).
3) Piloty i Ruff, Ber. **30**,1656 (1897).
4) Harries i współpr., Ber. **31**,1379 (1898); **32**,1347 (1899).
5) Steinkopf, Ber. **44**,2895 (1911); **46**,100 (1913).

Do utleniania aromatycznych związków hydroksylaminowych używano różnych czynników, jak dwuchromianu z kw. siarkowym[1]), chlorku żelazowego[2]), żelazicjanku potasowego[3]), a wreszcie tlenku ołowiowego lub srebrowego[4]).

Utlenianie fenilohydroksylaminy na nitrozobenzen [Bamberger l. c.). 4 g fenilohydroksylaminy rozpuszczamy w takiej ilości 6% kw. siarkowego, jakiej wymaga czynnik utleniający, oziębiamy do 0° i zadajemy naraz oziębionym roztworem 4,6 g dwuchromianu w 300 cc wody. Wydziela się nitrozobenzen, który przepędzamy parą wodną, co trwa 4—5 minut. Zbieramy go, suszymy na glinie, przemywamy drobną ilością eteru naftowego (40—70°) i przechowywamy w atmosferze bezwodnika węglowego.

Utlenianie α-naftylohydroksylaminy na α-nitrozonaftalen [Willstätter l. c.]. Roztwór 6 g α-naftylohydroksylaminy w 600 cc eteru zadajemy odwodnionym siarczanem sodowym oraz suchym tlenkiem srebra, otrzymanym z 48 g azotanu (czterokrotność teor. ilości) poczem wytrząsamy na maszynie przez 6 godzin. Żółtozielony roztwór sączymy, zagęszczamy i oziębiamy mieszaniną lodu i soli. Nitrozonaftalen wydziela się w ilości 4 g.

Oksymy ulegają również utlenieniu, przyczem tworzą się t. zw. nadtlenki oksymów :N.O.O.N:, mogące ulegać w niektórych, poniżej podanych, przypadkach jeszcze dalszym zmianom.

Aldoksymy utleniają się działaniem kw. azotawego, kw. azotowego, podchlorynu lub żelazicyjanku na wspomniane nadtlenki, przyczem reakcja przebiega zazwyczaj dalej i na drodze sprzężenia węgli karbonilowych tworzą się nadtlenki dwuketoksymów[5])

---

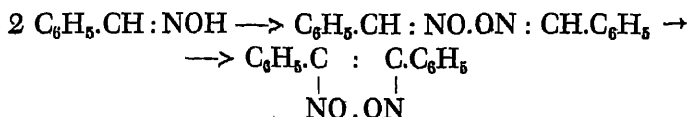
[1]) Bamberger, Ber. **27**,1555 (1894); Bamberger i Pyman, Ber. **36**,2701 (1903); Harries i Matfus, Ber. **32**,1343 (1899).

[2]) Bamberger i Pyman, l. c.

[3]) Wacker, Ber. **35**,668 (1902).

[4]) Willstätter i Kubli, Ber. **41**,1938 (1908).

[5]) Por. Holleman, Ber. **21**,2837 (1888); Beckmann, Ber. **22**,1591 (1889); Scholl, Ber. **23**,3499 (1890); Sloan Mills, Chem. N. **88**,227 (1903); o odmiennem reagowaniu jodu i sody p. Robin i współpr. Compt. rend. **169**,341, 695 (1919); **171**,1150 (1920).

$$2\ C_6H_5.CH:NOH \longrightarrow C_6H_5.CH:NO.ON:CH.C_6H_5 \rightarrow$$
$$\longrightarrow C_6H_5.C : C.C_6H_5$$
$$NO.ON$$

Ketoksymy tworzące nadtlenki, wrażliwe na działanie alkaljów, utleniamy zapomocą czterotlenku dwuazotu lub gazowego kw. azotawego w roztworze eterowym, lub zapomocą stęż. kw. azotowego. W ten sposób utleniano kw. dwuoksyimidobursztynowy[1]), jakoteż jego ester[2]). Dwuoksym kamforochinonu tworzy nadtlenek działaniem podchlorynu[3]), a dwuoksym β-naftochinonu tworzy 2,4-dwunitrozonaftalinę zarówno działaniem podchlorynu[4]), jak żelazicyjanku[5]); czterooksym dwuchinoilu wytwarza z kw. azotowym dwuoksym dwunitrozochinonu, podczas gdy działaniem podchlorynu tworzy czteronitrozobenzen[6]).

O różnych zapatrywaniach na budowę nadtlenków oksymów i o izomerji w tej dziedzinie p. literaturę[7]).

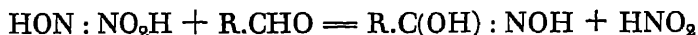
Utlenianie aldoksymów na kwasy hydroksamowe: reakcja Riminiego i Angelego

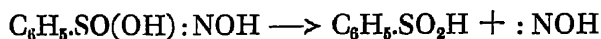
Na str. 134. wspomniano o utlenianiu aldoksymów na kw. hydroksamowe. Reakcja przebiega pod działaniem kw. nadsiarkowego w ten sposób, że tworzy się izonitrozwiązek i kw. hydroksamowy obok innych połączeń. Ilość kw. hydroksamowego jest nieco większa przy utlenianiu aldoksymów alifatycznych niż aromatycznych[8]).

---

[1]) Angeli, Gazz. chim. ital. **33**, I. 421 (1893); Ber. **26**,594 (1893).
[2]) Beck, Ber. **30**,155 (1897).
[3]) Ponzio, Atti Accad. Torino **41** (1906); Chem. Zentr. **1906**, I, 1700.
[4]) Ponzio, l. c.
[5]) Iliński, Ber. **19**,181, 349 (1886).
[6]) Nietzki i Geese, Ber. **32**,505 (1899).
[7]) Ponzio, Gazz. chim. ital. **36**, II, 287 (1906); **51**, II, 213 (1921); **52**, I, 285, 289, II, 145 (1922); **53**, I, 25 (1913); Atti Accad. Torino **1923**, nota XI i XII (kwiecień, maj); Wieland, Ann. **358**,36 (1907); Robin, Ann. Chim. Phys. **16**,77 (1921); Angeli, Atti Acc. Lincei (1911); I, 546; Gazz. chim. ital. **46**, II, 67 (1916); Ciusa i Parisi, Gazz. chim. ital. **53**, II, 143 (1923); **55**,416 (1925); Avogadro, Gazz. chim. ital. **53**,25, 305 (1923); **54**,507, 545, 824 (1924).
[8]) Bamberger, Ber. **33**,1781 (1900); **34**,2023 (1901); **36**,710 (1903).

Reakcja Riminiego[1]) i Angelego[2]) polega na wytwarzaniu kwasów hydroksamowych działaniem związku $Na_2N_2O_3$ (powstającego z chlorowodorku hydroksylaminy, etylanu sodowego i azotanu etylowego) na aldehydy:

$$HON:NO_2H + R.CHO = R.C(OH):NOH + HNO_2$$

Użyć można również kwasu benzenosulfohydroksamowego[3]), którego działanie okazuje następujący schemat:

$$C_6H_5.SO(OH):NOH \longrightarrow C_6H_5.SO_2H + :NOH$$

Przykład[4]). Do wodnego roztworu 1 mola soli sodowej kw. nitrohydroksylaminowego dodajemy mol aldehydu oraz, w razie potrzeby, tyle alkoholu, by otrzymać ciecz jednorodną. Reakcji towarzyszy wywiązywanie się ciepła, w wyjątkowych zaś przypadkach ogrzewamy na łaźni wodnej aż do zniknięcia woni aldehydu. Odpędzamy alkohol i dodajemy do pozostałej cieczy roztworu chlorku barowego, strącając w ten sposób sól barową kw. hydroksamowego.

Utlenianie aldehydu anyżowego na kwas anyżohydroksamowy [Rimini l. c.]. 4 g aldehydu anyżowego w roztworze alkoholowym mieszamy z 30 cc dwunormalnego ługu potasowego i wkraplamy, mieszając, 5 g kw. Pilotego. Skoro zupełnie rozpuści się, dodajemy 15 cc powyższego ługu; po 30 minutach odpędzamy alkohol, pozostałość rozcieńczamy wodą, sączymy, dodajemy kroplę oranżu metylowego i zakwaszamy rozcieńczonym kw. siarkowym. Zbieramy wydzielony osad i krystalizujemy go z acetonu. P. t. 166°.

---

[1]) Gazz. chim. ital. **31**, II, 84 (1901); Atti Acc. Lincei (5) **10**,355 (1901).

[2]) Atti Acc. Lincei (5) **5**, I, 120; Gazz. chim. ital. **26**, II. 17, (1896); Monografja: Sopra alcuni composti ossigenati dell' azoto, tłumacz. w zbiorze Sammlung Chem. Vorträge, Stuttgart; Por. Ciamician i Silber, Ber. **41**,1076 (1908).

[3]) Piloty, Ber. **29**,1560 (1896).

[4]) Angeli, l. c.

UTLENIANIE HYDROKSYLAMIN NA ZWIĄZKI AZOKSOWE

Aromatyczne pochodne hydroksylaminy utleniają się łatwo w roztworze w obecności zasad, na związki azoksowe działaniem tlenu atmosferycznego; obok tego tworzą się inne związki, jak n. p. nitrowe. W ten sposób*) otrzymano azoksybenzen, alkohol azoksybenzylowy i m-azoksyacetofenon.

Utlenianie grupy NO i NOH na NO_2

O utlenianiu grupy NO na NO_2 u związków alifatycznych mówiono już na str. 139. Niekiedy można kw. nadsiarkowy zastąpić wodą utlenioną.

Utlenianie estru kwasu nitrozobursztynowego na ester kwasu nitrobursztynowego [Schmidt i Widmann, Ber. 42,500 (1909)]. Do 10 g świeżo sporządzonego estru dodajemy nieco rozcieńczonego kw. siarkowego, poczem chłodząc wodą i mieszając, dodajemy 6 g wody utlenionej 30%, rozcieńczonej potrójną ilością wody. Błękitna barwa pierwotnego związku rychło ustępuje miejsce żółtej. Wyczerpujemy eterem związek nitrowy, suszymy siarczanem sodowym, sączymy i odpędzamy eter.

Pseudonitrole tłuszczowe można w roztworze kwasu octowego utlenić kw. chromowym na związki dwunitrowe[1]; w szeregu aromatycznym pseudonitrole, tworzące się działaniem N_2O_4 na oksymy, ulegają natychmiast dalszemu utlenieniu na związki dwunitrowe[2]).

Nitrozowęglowodory aromatyczne utleniają się łatwo działaniem wody utlenionej[3]). Nitrozoaniliny najdogodniej utleniamy zapomocą nadmanganianu w roztworze rozcieńczonego kw. siarkowego[4]). Nitrozofenole utleniamy na nitrofenole działaniem

*) Bamberger, Ber. **27**,1551 (1894); **36**,836, 1619 (1903).
[1]) W. Meyer i Locher, Ann. **180**,147 (1875).
[2]) Scholl, Ber. **23**,3491 (1890).
[3]) Bamberger, Ber. **33**,119 (1900). O analog. działaniu dwutlenku azotu p. Bamberger, Ber. **51**,634 (1925).
[4]) Schraube, Ber. **8**,620; Wurster, Ber. **12**,529 (1879) Lipmann, Monatsh. **4**,293.

żelazicyjanku[1]) lub rozcieńczonego kw. azotowego[2]). Dwuoksym p-benzochinonu utlenia się w alkalicznym roztworze podchlorynem na p-dwunitrobenzen[3]). Ketoksymy ulegają utlenianiu na związki nitrowe działaniem nadsiarczanów[4]) lub kw. azotowego[5]).

Utlenianie nitrozotymolu na nitrotymol [Schiff, l. c.]. 5 g nitrozotymolu rozpuszczamy w rozcieńczonym roztworze 30 g wodorotlenku potasowego, mieszamy z roztworem 110—120 g żelazicyjanku potasowego i ogrzewamy na łaźni wodnej aż do zamiany barwy czerwonej na żółtą. Po przesączeniu, strącamy rozcieńczonym kw. siarkowym nitrotymol.

Zamiana związków izonitrowych na ketony

Reakcję C:NOOH → CO, dającą się wykonać i na innej drodze, można przeprowadzić w sposób poniżej opisany.

Zamiana nitrocykloheksanu na cykloheksanon [Nametkin i Pozdniakowa, J. rus. Chem. phys. Soc. 45,1420 (1913)]. Związek nitrowy rozpuszczamy w stęż. ługu potasowym (1 : 2), rozcieńczamy 5—6 obj. wody, uwalniamy od części nierozpuszczalnych przez wyczerpanie eterem naftowym, poczem, ochłodziwszy wodą, dodajemy teoretycznej ilości 1,5% roztworu nadmanganianu. Przetwór reakcji destylujemy z parą wodną. Wydajność dobra.

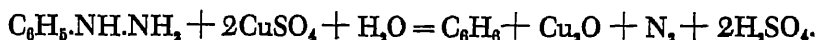
UTLENIANIE HYDRAZYN R. $NH.NH_2$ NA WĘGLOWODORY I SOLE DWUAZONIOWE

Hydrazyny alifatyczne i alicyklowe powyższej budowy wytwarzają z alkalicznym roztworem żelazicyjanku[1]) węglowodory $C_nH_{2n+1}.NH.NH_2 + O = C_nH_{2n+2} + N_2 + H_2O$ w wydajności, zależnej w wybitnym stopniu od budowy związku.

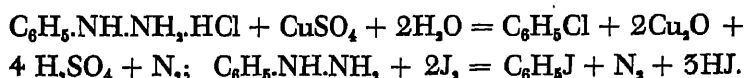
1) Schiff, Ber. **8**,1501 (1875); Friedländer, Ber. **32**,3529 (1899).
2) Stenhouse, Ann. **189**,151 (1877); Grandmougin i Michel, Ber. **25**,973 (1892).
3) Ponzio, Atti Acc. Torino **41** (1906); Chem. Zentr. **1906**, I, 1700.
4) Bamberger i Seligmann, Ber. **35**,3884 (1902).
5) Baeyer, Ann. **127**,209 (1863).
6) Kiżner, J. rus. Chem. phys. Soc. **31**.1033; **42**,1198 (1910); **43**,577 (1911).

Utlenianie tuilohydrazyny na tujan [Kiżner, J. rus. Chem. phys. Soc. 42,1198]. Do 25 g tuilohydrazyny dodajemy powoli roztworu 50 g wodorotlenku potasowego w 200 cc wody i stęż. roztworu 200 g żelazicyjanku potasowego. Reakcja przebiega szybko, poczem otrzymany węglowodór destylujemy z parą wodną i frakcjonujemy.

Aromatyczne hydrazyny możemy utleniać działaniem siarczanu miedziowego[1]), chlorku żelazowego[2]), wody utlenionej[3]), kw. chromowego[4]), kw. nadsiarkowego[5]), nitrobenzenu[6]) a w roztworze kw. octowego także działaniem octanu miedziowego[7]). N. p.

$$C_6H_5.NH.NH_2 + 2CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + Cu_2O + N_2 + 2H_2SO_4.$$

Hydrazyny aromatyczne ogrzewane z drobną ilością różnych metali rozkładają się powyżej 150°, tworząc częściowo węglowodór[8]).

Chlorowcowodorowe sole fenilohydrazyny pod działaniem siarczanu miedziowego tworzą w dobrej wydajności chlorowcobenzen; takiej samej reakcji ulega wolna fenilohydrazyna działaniem chlorowców

$$C_6H_5.NH.NH_2.HCl + CuSO_4 + 2H_2O = C_6H_5Cl + 2Cu_2O + 4\ H_2SO_4 + N_2;\quad C_6H_5.NH.NH_2 + 2J_2 = C_6H_5J + N_2 + 3HJ.$$

Utlenianie chlorowodorku fenilohydrazyny na chlorobenzen [Gattermann i Hölzle, Ber. 25,1074 (1892)]. W kolbie pojemności 1½ ltr., złączonej z chłodnicą destylacyjną i zaopatrzonej w wkraplacz, ogrzewamy do wrzenia roztwór 100 g siarczanu miedziowego w 100 cc wody, poczem wlewamy do niego gorący roztwór 10 g fenilohydrazyny w mieszaninie 25 cc kw. solnego 40%

---

[1]) Baeyer i Haller, Ber. **18**,90 (1885).
[2]) Zincke, Ber. **18**,786 (1885).
[3]) Wurster, Ber. **20**, 2633 (1887).
[4]) Chattaway, J. Chem. Soc. **93**,876 (1908).
[5]) Cain, Procced. Chem. Soc. **24**,76 (1909); tamże o przetworach ubocznych.
[6]) Walther, J. prakt. Chem. (2) **52**,442 (1896).
[7]) Hope i Robinson, J. Chem. Soc. **105**,2085 (1914).
[8]) Korczyński i Kierzek, Roczn. Chem. **5**.23 (1925); Gazz. chim. ital. **55**,361 (1925).

i 100 cc wody. Następuje żywa reakcja połączona z wywiązywaniem się azotu, przyczem z parą wodną destyluje chlorobenzen w wydajności 86% teor.

Tlenek rtęciowy utlenia fenilohydrazynę w roztworze kwaśnym na sól dwuazoniową, w alkalicznym zaś na benzen (i dwufenilek rtęci)[1].

Utlenianie grupy NH.NH na N:N.

Alifatyczne związki hydrazowe ulegają utlenieniu na związki azowe działaniem dwuchromianu[2]) lub kw. azotowego[3]). Tlenek rtęciowy nie nadaje się do tego celu, reakcja zachodzi bowiem głównie w innym kierunku[4]).

Utlenianie hydrazometanu na azometan [Thiele l. c.]. Do stęż. roztworu 30 g dwuchromianu potasowego, znajdującego się w kolbie do frakcjonowania, pojemności 1½ ltr., wlewamy ostrożnie wkraplaczem, stęż., wodny roztwór 12 g dwuchlorowodorku hydrazometanu, zważając na to, by temp. zbytnio się nie podniosła. Utlenienie następuje natychmiast, przyczem destylujący azometan zbieramy w odbieralniku, ziębionym mieszaniną eteru i stałego bezwodnika węglowego. Po wprowadzeniu do kolby pełnej ilości dwuchlorowodorku, zmniejszamy ostrożnie ciśnienie w całym przyrządzie, zamykając aparat od strony pompy, gdy tylko płyn pocznie się pienić. W ten sposób stopniowo zmniejszamy ciśnienie do 20 mm, przyczem azometan całkowicie destyluje do odbieralnika. Wydajność 2,5 g. T. wrz. 1,5° (751 mm).

Aromatyczne związki hydrazowe utleniają się bardzo łatwo na związki azowe działaniem różnych czynników. Mogą nimi być: tlen atmosferyczny w obecności alkaljów[5]) chlorowce,

---

1) E. Fischer, Ann. **199**,332 (1879); Hantzsch i Vock, Ber. **36**,2067 (1903).
2) Thiele, Ber. **42**,2575 (1909).
3) Knorr, Ber. **42**,3523 uw. (1909).
4) Harries, Ber. **27**.2281 (1894).
5) Ber. **33**,476 (1900); **42**,2939 (1909).

chloranil[1]), sole rtęciowe[2]), nitrobenzen[3]), kwas azotawy[4]), woda utleniona[5]), octan miedziowy[6]). Odporniejsze związki można utlenić kw. chromowym (p. niżej) lub tlenkiem ołowiowym.

Działaniem pyłku palladowego na benzenowy roztwór hydrazobenzenu otrzymujemy w zwykłej temp. azobenzen[7]), obok śladów aniliny. Hydrazobenzen rozkłada się na azobenzen i anilinę, skoro go ogrzewamy powyżej temp. topnienia, a reakcję tę zauważono również u niektórych jego pochodnych[8]).

Utlenianie sześciobromohydrazobenzenu na sześciobromoazobenzen [Pechmann i Nold, Ber. **31**,564 (1898)]. Jedną część hydrazozwiązku, 8—10 części kwasu octowego i 1—1½ części dwuchromianu potasowego ogrzewamy na łaźni wodnej przez 5—10 minut. Wydzielają się czerwone kryształy związku azowego. Strącamy wodę, suszymy i krystalizujemy z benzenu.

Związki hydrazowe aromatyczno-alifatyczne nieraz utleniają się już działaniem powietrza na związki azowe. Można tu użyć tlenku rtęciowego[9]), jak np. w przypadku utleniania sym-metylofenilohydrazyny i sym-etylofenilohydrazyny na odpowiedni związek azowy, lub azotynu amilowego (z dodatkiem kilku kropli chlorku acetylu), jak np. w przypadku utleniania trójfenilometano-hydrazobenzenu na trójfenilometano-azobenzen[10]). sym-Dwubenzylohydrazynę można utlenić na ω-azotoluen działaniem wody utlenionej w obecności amonjaku[11]).

---

[1]) Suchodolski, Prace K. mat.-przyr. Tow. Przyj. Nauk, Tom **1** zeszyt 1 (1922).
[2]) Ann. **190**,132 (1877); J. Chem. Soc. **73**,793 (1893).
[3]) Zeitsch. Phys. Chem. **32**,280 (1900).
[4]) Ber. **33**,1885 (1900); **41**,1297, 1307, (1908).
[5]) Ann. **407**,257 (1914).
[6]) Ber. **24**,2693 (1891).
[7]) Wieland, Ber. **45**,492 (1912),
[8]) Ber. **5**,231 (1872); **17**,378 (1884); **36**.339 (1903).
[9]) E. Fischer i Ehrhardt, Ann. **198**,325 (1879); Tafel, Ber. **18**,1745 (1885).
[10]) Gomberg, Ber. **30**,2045 (1897).
[11]) Tiele, Ann. **376**,239 (1910).

Związki w których dwa wodory hydrazyny symetrycznie zostały zastąpione rodnikami kwasowemi, utleniano na połączenia azowe zapomocą różnych czynników. Tak tedy azodwubenzoil, azodwuacetyl, azodwunaftoil otrzymano działaniem podchlorynu, podbrominu, żelazicyjanku lub roztworu jodu w jodku potasowym na odnośne związki hydrazowe[1]). Fenilazoacetaldoksym $C_6H_5.N:N.C(:NOH).CH_3$ otrzymano działaniem chlorku żelazowego na roztwór związku hydrazowego w kw. solnym[2]). Hydrazodwukarbonamid $H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2$ utleniono na związek azowy działaniem dwuchromianu i kw. siarkowego na zawiesinę w wrzącej wodzie[3]), a u estru odpowiedniego kw. karbonowego wykonano tę reakcję działaniem dymiącego kw. azotowego[4]). Fenilosemikarbazyd $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$ utleniono na feniloazokarbonamid działaniem nadmanganianu w obojętnym roztworze[5]).

Utlenianie trójfenilometano-hydrazobenzenu na trójfenilometano-azobenzen [Gomberg, l. c.]. Sproszkowany związek hydrazowy oblewamy eterem i dodajemy azotynu amilowego. Po dodaniu kilku kropli chlorku acetylu rozpoczyna się reakcja, związek hydrazowy rozpuszcza się, a wnet potem wydziela się żółty, krystaliczny osad trójfenilometano-azobenzenu w dobrej wydajności. Krystalizujemy go z alkoholu. P. t. 111°.

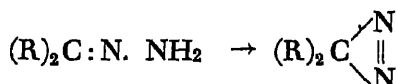
Utlenianie fenilosemikarbazydu na feniloazokarbonamid [Thiele, l. c.]. 20 g fenilosemikarbazydu rozpuszczamy w skąpej ilości wrzącej wody i roztwór wylewamy na lód. Dodawszy 30 g siarczanu magnezowego wkraplamy w temp. około 20° nasycony roztwór nadmanganianu, jak długo ten się odbarwia. Następnie wprowadzamy bezwodnik siarkowy i wydzielony feniloazokarbonamid krystalizujemy z rozczynników organicznych. P. t. 114°.

---

[1]) Mohr, J. prakt. Chem. (2) **70**,281 (1904); por. Stollé, Ber. **33**,1769 (1900); **45**,273, 336 (1912); J. prakt. Chem. (2) **70**,263.
[2]) Bamberger i Frei, **35**,1087 (1902).
[3]) Thiele, Ann. **271**,127 (1892).
[4]) Curtius i Heidenreich, J. prakt. Chem. (2) **52**,460 (1895).
[5]) Thiele, Ber. **28**,2599 (1895).

Utlenianie grupy $:C:N.NH_2$ na $:C\left\langle {N \atop \| \atop N} \right.$

Hydrazony ketonów, utleniane tlenkiem rtęci lub solą rtęciową octamidu, tworzą związki, zwane azometylenowemi[1]) np.:

$$(R)_2C:N.\ NH_2 \rightarrow (R)_2C\left\langle {N \atop \| \atop N} \right.$$

Związki te łatwo odczepiają grupę N_2, tworząc węglowodory nienasycone; t. n. z bencylu, poprzez związek bis-azometylenowy, otrzymać można tolan, z fluorenonu zaś, na tej samej drodze, dwubifenilenoeten.

Utlenianie fluorenonohydrazonu na dwufenileno-dwuazometan [Staudinger, l. c.]. 1 mol hydrazonu, rozpuszczonego w benzenie, wytrząsamy przez 48 godzin z 2 molami tlenku rtęciowego, poczem sączymy, odpędzamy benzen i krystalizujemy pozostałość z eteru naftowego. P. t. 94—95°.

Utlenianie grupy —N:N— na —N:N[:O]— Związki azowe utleniają się na azoksowe działaniem wody utlenionej; o ile związek azowy jest niesymetrycznej budowy, powstają dwa izomeryczne połączenia azoksowe. Metoda, polegająca na stosowaniu wody utlenionej[2]) (metoda Angelego) ma najszersze zastosowanie.

Utlenianie benzeno-azo-acetylo-p-krezolu na benzeno-azoksy-acetylo-p-krezol [Bigiavi i Marri, l. c.]. 3 g związku azowego rozpuszczamy w 30 cc octu lodowatego, dodajemy 3 cc wody utlenionej 30%

---

[1]) Curtius i współpr., J. prakt. Chem. (2) **44**,161, 544 (1891); Bredt i Holz, tamże (2) **95**,148 (1917); Forster i Zimmerli, J. Chem. Soc. **97**,2156 (1910); Staudinger i współpr., Ber. **44**, 2197 (1911); **49**,1884, 1925 (1916).

[2]) Angeli, Gazz. Chim. Ital. **46**, II, 67 (1916); Praca ta obejmuje całokształt badań autora w tej dziedzinie. Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart 1913. Atti Ac. Roma (5) **26**, I, 95 (1917); Bigiavi i Marri, Gazz. Chim. Ital. **54**,114, 363 (1924); d'Ans i Kneip, Ber. **48**,1145 (1915).

i przez 100 godzin ogrzewamy do 60^0. Roztwór, z czerwonego, staje się jasno pomarańczowy. Po ochłodzeniu wydzielają się kryształy modyfikacji α, które po przekrystalizowaniu z alkoholu topią się w 78—79°. Ług pokształtny strącamy wodą i osad krystalizujemy z eteru naftowego. Część najłatwiej rozpuszczalną stanowi bezpostaciowa modyfikacja β.

Utlenianie grup -SH na $-S_2-$ (SO_3H).

Merkaptany alifatyczne i aromatyczne łatwo utleniają się na dwusiarczki $R.S_2.R$ działaniem różnych czynników np. bromu[1]), jodu[2]), pięciochlorku (lub pięciobromku) fosforu[3]), azotanu benzoilowego[4]), chlorku sulfurylu[5]), hydroksylaminy[6]) lub wreszcie działaniem tlenu atmosferycznego na ich alkaliczny roztwór[7]).

Utlenianie tioglikolu etylenowego na czterosiarczek dwuetylenowy [Fasbender, Ber. **21**,1471 (1888)]. Tioglikol rozpuszczamy w ługu sodowym i działamy nań molem chlorowodorku hydroksylaminy w roztworze ługu, zawierającym nieco większą ilość wodorotlenku sodowego, niż 1 mol. Otrzymaną ciecz ogrzewamy szybko do wrzenia i odstawiamy na bok. Po kilku sekundach ciecz mętnieje, silnie wywiązuje amoniak, a na powierzchni zbiera się przetwór, który zbieramy i przemywamy wodą, alkoholem, eterem i benzenem.

W przypadkach, gdy obok sulfhydrylu znajdują się w cząsteczce jeszcze inne czynne grupy, to sposób postępowania bywa niekiedy odmienny. Tiokwasy, jak n. p. tioglikolowy $HS.CH_2.COOH$, utleniają się na dwutiokwasy n. p. $HOOC.CH_2.S_2.CH_2.COOH$,

---

1) Rec. Trav. chim. **28**,136 (1909).
2) Ann. **123**,276 (1862).
3) Ber. **41**,4256 (1908).
4) Ber. **39**,3803 (1906).
5) Ber. **18**,3178 (1885).
6) P. przykład.
7) Ann. **156**,330 (1870); J. prakt. Chem. (2) **41**,219 (1890).

działaniem chlorku żelazowego[1]) lub siarczanu miedziowego[2]). Tiomocznik utlenia się na dwusiarczek formamidyny $H_2N.C(:NH).S_2.C(:NH).NH_2$ działaniem chlorowców[3]), kwaśnego roztworu nadmanganianu lub wody utlenionej[4]) jakoteż elektrolitycznie[5]), a dla amino-tiofenolów najlepszą metodą utleniania na dwusiarczki ma być działanie wodą utlenioną w roztworze alkalicznym[6]).

Tiopirazolony ilościowo utleniają się na dwusiarczki działaniem jodu w obecności dwuwęglanu[7]). W związkach pirydynowych ten sam czynnik utleniający może powodować utlenianie sulfhydrylu na S_2 lub SO_3H[8]).

Działaniem 50% kw. azotowego można SH utlenić na SO_3H; reakcja ta daje lepsze wyniki u związków tłuszczowych niż aromatycznych. Z innych reakcyj wymienić należy jeszcze tę, która zmienia grupę sulfhydrylową na SO_2Cl.[9]).

Utlenianie p-tiokrezolu na chlorek p-toluenosulfonowy [Zincke i Frohneberg, l. c.]. p-Tiokrezol rozpuszczamy w 5 cz. kw. octowego, nasycamy chlorem i po pewnym czasie odparowujemy. Wydziela się chlorek kw. sulfonowego. P. t. 69°.

Utlenianie grupy RSH na RH i grupy CS na CO.

Związki zawierające grupę sulfhydrylową w układzie N≷C—SH (N, N>C—SH) zatem merkaptany indazolu[10]), triazoli[11]), tetrazoli[12]),

1) Ber. **14**,410 (1881); Ann. **400**,8 (1914).
2) J. prakt. Chem. (2) **29**,376 (1881); **33**,110 (1886).
3) Ann. **179**,139 (1875).
4) Monatsh. **11**,278, 452 (1890).
5) Ber. **45**,1375 (1912); **47**,1526 (1914).
6) Ber. **45**,1375 (1912); **47**,1526 (1914).
7) Ann. **361**,255 (1908).
8) Marckwald, Ber. **33**,1556 (1900); Betshorn i Geisselbrecht, Ber. **53**,1021 (1920).
9) Zincke i Frohneberg, Ber. **42**,2721 (1909); **43**,837 (1910).
10) Marckwald i współpr., Ber. **22**,575, 1359 (1889); **25**,2361 (1892); Gabriel, Ber. **26**,2203 (1893).
11) Marckwald i Meyer, Ber. **33**,1891 (1900).
12) Freund i Paradies, Ber. **34**,1318 (1901).

ksantyn[1]) pod działaniem czynników utleniających utracają siarkę[2]). Reakcję tę należałoby sobie tłumaczyć tworzeniem się nietrwałego kw. sulfonowego, jako przetworu przejściowego.

Utlenianie merkaptanu imidazolilowego na imidazol [Marckwald i Ellinger, Ber. 25,2361 (1892)]. 6 g merkaptanu ogrzewamy na łaźni wodnej z 160 cc kw. azotowego 10%-go. Po krótkim czasie następuje gwałtowna reakcja, którą miarkujemy oziębieniem naczynia. Potem ogrzewamy jeszcze przez 1/2 godziny na łaźni wodnej i odparowujemy. Z zagęszczonego roztworu wydziela się azotan imidazolu.

Zamiana grupy CS na CO odbywa się niekiedy działaniem nadmanganianu[3]) lub tlenku rtęciowego[4]).

Utlenianie 5,5-dwufenilotiohydantoiny na 5,5-dwufenilohydantoinę [Biltz, l. c.]. Do roztworu 3 g dwufenilotiohydantoiny w 300 cc 2% ługu sodowego wkraplamy w zwykłej temp., mieszając, roztwór 3,5 g nadmanganianu. Po kilku godzinach sączymy i zakwaszamy kw. solnym; otrzymujemy w ten sposób 2,8 g dwufenilohydantoiny. P. t. 286°.

WYTWARZANIE SIARKOTLENKÓW, SULFONÓW I SULFONOKWASÓW

Alifatyczne i aromatyczne siarczki utleniają się działaniem słabszego kwasu azotowego (c. wł. 1,2—1,3) na siarkotlenki, podczas gdy dymiący kw. azotowy najczęściej doprowadza do sulfonów. Niektóre siarczki wymagają jednak działania kameleonu dla utlenienia na sulfony[5]). W szczególności odnosi się to do siarczków alifatycznych, zawierających kilka atomów siarki

---

1) E. Fischer, Ber. **32**,487 (1899); Traube, Ann. **331**,64 (1904).

2) O wyjątkach p. Ann. **284**,8 (1895).

3) Maly, Monatsh. **11**,277 (1890); Reissert i Grube, Ber. **42**,3721 (1909), Werner, J. chem. Soc. **115**,1168 (1919).

4) Biltz, Ber. **42**,1792 (1909).

5) Zajcew, Ann. **144**,153 (1867); Beckmann, J. prakt. Chem. (2) **17**,446 (1878).

w cząsteczce[1]). Woda utleniona w roztworze kw. octowego, wytwarza, zależnie od stosunku stechjometrycznego, siarkotlenek lub sulfon[2]). Elektrolityczną drogą można również otrzymać siarkotlenki lub sulfony, zależnie od budowy związków i warunków reakcji[3]). Do utlenienia siarczku fenilowo-benzylowego na siarkotlenek użyto wody utlenionej jako też tlenków azotu. Do wytwarzania siarkotlenków użyto również podchlorynu[4]) oraz kwasu chromowego[5]).

Utlenianie siarczku benzylowego na siarkotlenek benzylowy [Hinsberg l. c.]. Do ochłodzonego roztworu siarczku w kw. octowym lodowatym wlewamy obliczoną ilość 30% wody utlenionej. Po 4-dniowem staniu roztworu w temp. pokojowej strącamy wodą, zbieramy osad i wysuszywszy go, wytrawiamy chloroformem. Roztwór chloroformowy przemywamy wodą i odparowujemy w zwykłej temp. Siarkotlenek topi się w 70—71°. Siarkotlenki najlepiej utleniać na sulfony działaniem nadmanganianu[6]).

Utlenianie acetono-etylomerkaptolu na sulfon (sulfonal) [Baumann, l. c.]. Acetono-etylomerkaptol wytrząsamy z 5% roztworem nadmanganianu i od czasu do czasu dodajemy kilka kropli kw. octowego lub siarkowego. Nadmanganianu bierzemy tyle, by roztwór pozostał zabarwiony. Nie zwracając uwagi na wydzielone kryształki, ogrzewamy na łaźni wodnej i sączymy na gorąco. Po zagęszczeniu przesączu zbieramy wydzielone kryształy i oczyszczamy zapomocą krystalizacji z wrzącej wody lub alkoholu. P. t. 130—131°.

---

[1]) Crafts, Ann. **125**,124 (1863); Otto, J. prakt. Chem. (2) **36**,448 (1887); Baumann, Ber. **19**,2808 (1886).
[2]) Hinsberg, Ber. **43**,289 (1910); Gazdar i Smiles, J. chem. Soc. **93**,1833 (1908); Fries i Volk, Ber. **42**,1170 (1909); Zincke, Ber. **45**,3468 (1912); Hinsberg, Ber. **48**,1611 (1915).
[3]) Fichter i współpr., Ber. **43**,3422 (1910); **45**,1377 (1912); **47**,1533; por. Ber. **45**,1382 (1912).
[4]) Pummerer, Ber. **43**,1405 (1910).
[5]) Meyer, Ber. **42**,3047 (1909).
[6]) Michaelis i Loth, Ber. **27**,2542 (1894); O wytwarzaniu dwusulfonów p. Zincke i Frohneberg, l. c.

Działaniem bromu na siarczki aromatyczno-tłuszczowe otrzymujemy dwubromki $R_1.SBr_2.R_2$, które pod działaniem ługu wytwarzają siarkotlenki[1]).

Kwasy sulfonowe można otrzymać przez energiczne utlenianie merkaptanów, dwusiarczków lub dwu-siarkotlenków zapomocą kw. azotowego lub nadmanganianu[2]). Związki zawierające siarkę w układzie pierściennym wymagają do utlenienia na sulfonokwasy silnych czynników, np. chloru in statu nascendi[3]).

Utlenianie merkaptanu etylowego na kwas etylosulfonowy [Autenrieth, l. c.]. Do obszernego naczynia wlewamy kolejno drobne ilości merkaptanu i roztworu 4 moli nadmanganianu, tak, by ten ostatni stale znajdował się w nadmiarze. Mieszamy silnie, przyczem nadmanganian szybko się zużywa. Sączymy, przesącz parujemy do sucha i alkoholem wyczerpujemy etylosiarczan potasowy.

UTLENIANIE KWASÓW SULFINOWYCH NA SULFONOWE

Kwasy sulfinowe, utleniające się na kw. sulfonowe już pod wpływem dłuższego zetknięcia się z powietrzem, utleniamy zapomocą nadmanganianu w alkalicznym roztworze[4]). Pod działaniem chloru na roztwór sulfinianów otrzymujemy chlorki kw. sulfonowych[5]).

Utlenianie grup $-PH_2$ i $-AsH_2$ [$-PCl_2$, $-AsCl_2$, $-SbCl_2$].

Fosfiny alifatyczne pierwszorzędne utleniamy stęż. kw. azotowym na kw. fosfinowe[6]), $R-PO(OH)_2$.

[1]) Zincke i Frohneberg, l. c.

[2]) Franchimont i Klobbie, Rec. trav. chim. **5**,275 (1886); Autenrieth, Ann. **259**,363 (1890); por. Ber. **26** R. 955, **27** R, 80 (1894); Levene i Mikeska, Journ. Biol. Chem. **65**,515 (1925).

[3]) Ber. **13**,1423 (1880); **22**,1142, 2993 (1889); **28**,1034 (1895).

[4]) Ber. **19**,1224 (1886); **32**,1153 (1899); Ann. **141**,365 (1867); **142**,92 (1865). O przetworach ubocznych p. J. Chem. Soc. **93**,1524 (1908).

[5]) J. Chem. Soc. **95**,166 (1919).

[6]) Hofmann, Ber. **5**,106 (1872); Guichard, Ber. **32**,1575 (1899).

Aromatyczne fosfiny tego samego rzędu pod działaniem tlenu wytwarzają kolejno kw. fosfinawe $R.PO_2H_2$ i fosfinowe.[1]).

Utlenianie metylofosfiny na kwas metylofosfinowy [Hofmann, l. c.]. Metylofosfinę wprowadzamy do dymiącego kw. azotowego, a następnie odparowujemy na łaźni wodnej. Pozostałość rozpuszczamy w wodzie i gotujemy z tlenkiem ołowiawym. Na powstały osad działamy kwasem octowym, sączymy od nierozpuszczonego fosforanu ołowiawego i do przesączu wprowadzamy siarkowodór. Po przesączeniu od siarczku ołowiawego parujemy na łaźni wodnej, przyczem krystalizuje się kw. metylofosfinowy.

Pierwszorzędne arsyny działaniem kwasu azotowego tworzą kw. arsynowe; podobnie działa na alifatyczne arsyny wodny roztwór jodu, podczas gdy suchy tlen wytwarza tlenek arsynowy[2]). Aromatyczne arsyny pierwszorzędne pod działaniem tlenu wytwarzają arsenobenzeny, które znów utleniają się łatwo na tlenki i kwasy arsynowe działaniem różnych czynników[3]). Fosfobenzeny (nie dające się otrzymać przez utlenianie fosfin) utleniają się działaniem kw. azotowego na kw. fosfinawe i fosfinowe[4]).

Chlorofosfiny $R.PCl_2$ pod działaniem chloru wytwarzają $R.PCl_4$; te ostatnie związki gotowane z wodą dają kwas fosfinowy, a z bezwodnikiem siarkawym reagują według równania:

$$R.PCl_4 + SO_2 = R.POCl_2 + SOCl_2.$$

Wytworzony w ten sposób tlenochlorek, dający się łatwo oczyścić na drodze destylacji, gotowany z wodą daje również kwas fosfinowy[5]).

---

[1]) Michaelis i Köhler, Ber. **10**,810 (1877).
[2]) Dehn współpr., Ber. **34**,3597 (1901); J. Amer. Soc. **40**,113 (1905).
[3]) J. prakt. Chem. **95**,78 (1917); Ber. **48**,1634 (1915); i Dehn, l. c. Ilościowe oznaczanie salwarsanu na tej drodze: Gaebel, Archi. Pharm. **249**,241 (1911); Fleury, Bull. Soc. chim. (4) **27**,490 (1920).
[4]) Michaelis i Köhler, l. c.
[5]) Michaelis i współpr., Ber. **8**,1306 (1875); **13**,2174 (1880); Ann. **201**,203 (1880); **293**,251 (1896); Weller, Ber. **20**,1721 (1887).

Aromatyczne kwasy arsynowe otrzymujemy najdogodniej działaniem wody utlenionej na związki $R.AsCl_2$ w roztworze kw. octowego[1]; mniej dogodne jest utlenianie chlorem w zawiesinie wodnej[2]) lub tlenkiem rtęciowym[3]. Alifatyczne kwasy arsynowe otrzymywano działaniem tlenku srebrowego lub rtęciowego[4] na $R.AsCl_2$.

Z tlenków R.AsO (R = rodnik aromatyczny) można również otrzymać kw. arsynowe działaniem wody utlenionej[5] lub jodu[6].

Drugorzędne fosfiny i arsyny utleniają się łatwo już pod działaniem tlenu atmosferycznego. Dla otrzymania jednorodnego przetworu reakcji posługiwano się czynnikami utleniającemi, jak n. p. u fosfin[7] kw. azotowym lub tlenkiem rtęciowym u arsyn zaś kw. chromowym, żelazicyjankiem itp. choć w tym ostatnim przypadku nie zdołano uniknąć tworzenia się mieszaniny przetworów utlenienia[8].

Trzeciorzędne fosfiny i arsyny utleniano na tlenki działaniem kw. azotowego lub rtęciowego lub chloru in statu nascendi[9]. Tlenki trzeciorzędnych fosfin i arsyn można również otrzymać na drodze pośredniej: działając zasadą na przetwory przyłączenia dwuch atomów bromu do wymienionych związków trzeciorzędnych[10].

---

[1]) Michaelis, Ann. **320**,277, 299 (1902).
[2]) Michaelis, Ber. **27**,265 (1894).
[3]) Michaelis, Ann. **320**,277, 299 (1902).
[4]) Baeyer, Ann. **107**,263 (1858).
[5]) Michaelis, Ber. **41**,1514 (1908).
[6]) Ehrlich i Bertheim, Ber. **43**,921 (1910).
[7]) Hofmann, Ber. **5**,109 (1872); Dörken, Ber. **21**,1508 (1888).
[8]) Dehn i Wilcox, J. Amer. Soc. **35**,1 (1906).
[9]) Ann. **89**,325 (1854); **104**,18 (1857); **260**,22 (1890); **293**,283 (1896), Ber. **18**,2120 (1885).
[10]) Ann. **229**,306 (1885); **242**,174 (1887); Ber. **19**,1032 (1886).

SPIS RZECZY

ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW